

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ CHIMIE
(Cinétique Chimique)

par

Mohamed DERROUGH

Ingénieur (Génie Chimique)

PRÉPARATION ET ÉTUDE D'UN OXYDE CUIVRIQUE CATALYTIQUEMENT ACTIF

Soutenue le 10 Juin 1968 devant la Commission d'Examen

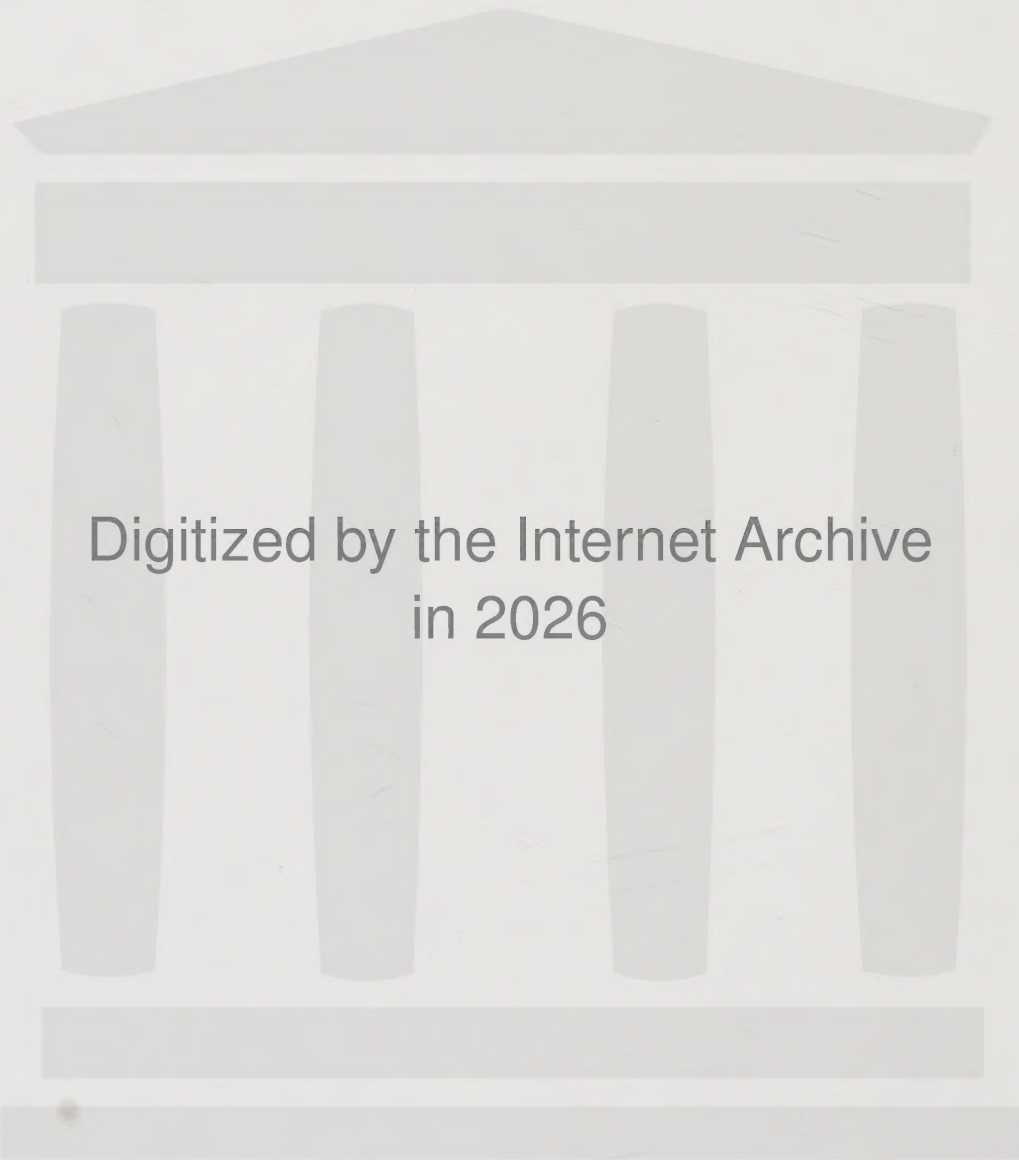
MM. M. PRETTRE

Président

S. J. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552626_0002

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ CHIMIE

(Cinétique Chimique)

par

Mohamed DERROUGH

Ingénieur (Génie Chimique)

PREPARATION ET ÉTUDE D'UN OXYDE CUIVRIQUE CATALYTIQUEMENT ACTIF

Soutenue le 10 Juin 1968 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE	Président
S. J. TEICHNER	} Examineurs
Y. TRAMBOUZE	



A V A N T - P R O P O S

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTE, toute notre gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueillis dans ses laboratoires, la confiance qu'il nous a accordée et l'intérêt qu'il a bien voulu porter à nos recherches.

Que Monsieur TRAMBOUZE, Directeur Scientifique au C.N.R.S. trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour l'aide qu'il a toujours su nous apporter.

Nous remercions Monsieur TEICHNER, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, qui nous a fait l'honneur de participer à notre jury.

Nous sommes heureux de dire tout ce que nous devons à Monsieur TURLIER, Chargé de Recherches au C.N.R.S., qui, par son expérience et son dévouement constant, a largement contribué à la réalisation de ce mémoire, ainsi que MM. BARDET et PEYRON.

Madame DALMAI-IMELIK, Maître de Recherches au C.N.R.S., Chef de service de Microscopie Electronique, et Mlle DUCARME, M. URBAIN, Chef du service d'Analyses et MM. BACAUD et GALLEY, ont réalisé de nombreuses expériences sur nos produits. Nous les en remercions très sincèrement.

Nos camarades de laboratoire ont su créer un climat d'amicale sympathie et leur accueil fut fraternel.

INTRODUCTION

L'étude des catalyseurs constitués par des oxydes supportés : oxyde de chrome déposé sur silice-alumine du procédé Phillips, oxyde de cuivre déposé sur alumine, oxyde de zinc de la synthèse du méthanol, pose au point de vue recherche fondamentale de nombreux problèmes du fait que la phase active ne constitue qu'une faible fraction de la masse de contact. En effet, les techniques habituelles d'étude de structure et texture deviennent souvent difficilement utilisables. Ces inconvénients sont évités lorsqu'il est possible d'utiliser comme catalyseur un oxyde pur, non déposé et de grande surface géométrique de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ par exemple.

Les caractéristiques des oxydes métalliques préparés jusqu'à présent sont résumées dans le tableau I. Il nous a paru intéressant de mettre au point une nouvelle méthode permettant d'obtenir de plus grandes surfaces spécifiques et donc de pouvoir utiliser ces oxydes seuls comme catalyseurs.

C'est ainsi que nous avons étudié la préparation des oxydes de cuivre, de zinc et de nickel.

Afin de pouvoir relier aire spécifique et activité catalytique, nous avons étudié l'oxydation du méthane sur l'oxyde de cuivre. Notre choix a été guidé par l'intérêt particulier porté ces dernières années à l'étude de l'activité des catalyseurs dans l'oxydation complète du méthane. En effet, la combustion catalytique des hydrocarbures en faible concentration est susceptible de conduire à des applications intéressantes dans la lutte contre la pollution atmosphérique.

De nombreux travaux ont déjà été effectués sur la catalyse des réactions d'oxydation. Une étude systématique

TABLEAU I

Résultats antérieurs

Produit départ	composé intermédiaire		Oxyde final				Ré- fé- ren- ces
	obten- tion	composi- tion	obtention par décomposition thermique	composi- tion	surface spécifi- que	Granulo- métrie	
Cu(NO3)2	Na(OH) 5°C	Cu(OH)2	10h, 110°C	CuO	60m2/g	6000 Å	(2)
Cu(NO3)2	Na(OH)	Cu(OH)2	450°C, air	CuO	4m2/g		(3)
Ni(NO3)2	(b)	Ni(OH)2	24h, 200°C	NiO + Ni(OH)2	150m2/g	70 Å	(I)
CuCl2	K(OH) 100°C	CuO	(a)	CuO	54 m2/g		(4)
Ni(NO3)2	néant	néant	400°C, air	NiO	180 m2/g		(5)
carbona- tede Ni	néant	néant	400°C, air	NiO	61m2/g		(6)
Carbona- te basi- que Ni	néant	néant	6h200° C 1h250° C 1h200° C	NiO	295m2/g		(7)
Zn Cl2	Na(OH) (c)	Zn(OH)2	12h, 120°C	ZnO	32,5m2/g		(8)
Zn(ClO4)2	Na(OH)	Zn(OH)2	14h, 400°C	ZnO	24m2/g	300 Å	(4)
Zn(NO3)2	NH4OH	Zn(OH)2	4h, 450, air	ZnO	3,5m2/g	1000 Å	(9)

(a) Séchage sous vide sur P_2O_5 (b) Addition d'ammoniaque jusqu'à obtention du complexe.
Entraînement de NH_3 à la vapeur d'eau.(c) Précipitation par NaOH . Lavage et dissolution du précipité dans l'ammoniaque. Evaporation sous vide à 30°C. séchage à 50°C.

des oxydes des métaux de la 4ème période de la classification périodique des éléments, a mis en relief leur forte activité dans des réactions d'oxydation avec l'oxygène moléculaire. G. K. Boreskov (10) et ses collaborateurs ont étudié les propriétés catalytiques d'un certain nombre d'oxydes de métaux de transition dans l'oxydation complète du méthane. R. W. Anderson (11) a classé les oxydes suivant une activité décroissante ; dans l'ordre Cr, Mn, Cu, Co, Fe, Ni, et trouve que le catalyseur le plus actif était Co_3O_4 pour les oxydes supportés. G. Kainz et H. Horwatitsch (12) ont étudié le mécanisme de cette oxydation et expliquent que la réaction peut être due, soit à la présence d'oxygène dans le réseau (CuO , MnO_2 ...), soit à la chimisorption d'oxygène (Co_3O_4 , NiO , Mn_2O_3 ...).

L'oxyde de cuivre, avec et sans support, a été aussi utilisé dans l'oxydation de l'isobutène avec l'air par R. S. Mann et D. Rouleau (13) et dans l'oxydation de l'éthylène par Koutsoukos et Ken Nobe (14).

M. A. Accomazo et Ken Nobe (15) ont étudié l'oxydation du méthane, de l'éthane et du propane avec un oxyde de cuivre déposé sur alumine dans un domaine de températures de 313 à 591 ° C.

Il apparaît que l'oxyde de cuivre n'a été que très rarement utilisé seul, pour catalyser la réaction d'oxydation du méthane.

Après avoir exposé les techniques expérimentales utilisées et examiné systématiquement tous les stades de la préparation du solide final, nous étudierons l'activité catalytique de l'oxyde cuivrique ainsi élaboré, ce qui finalement, permettra de conclure que l'origine de ses qualités est son excellente dispersion.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Une méthode pratique d'obtention des oxydes métalliques consiste à préparer les hydroxydes correspondants et à les décomposer thermiquement.

I - Préparation de l'hydroxyde cuivrique

L'obtention d'hydroxydes métalliques par action d'une base comme la soude ou la potasse sur une solution aqueuse de sel du métal correspondant est une méthode simple, applicable à la presque totalité des métaux. Par contre, les précipités obtenus retiennent très souvent beaucoup d'impuretés dues à l'adsorption d'ions, sur la masse gélatineuse, difficilement lavable, qui se forme généralement. La constitution chimique de l'hydroxyde est la plupart du temps mal définie et sa structure n'est déterminable que s'il n'est pas amorphe.

L'emploi d'ammoniaque est plus avantageux, les ions ammonium pouvant être facilement éliminés par chauffage à des températures modérées. Toutefois, les ions Cu^{++} , Ag^+ , Zn^{++} , Cd^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Pd^{++++} , par exemple, donnent des complexes amminés qu'il faut détruire pour reprécipiter l'hydroxyde.

S. J. Teichner (1) préconise l'entraînement de l'ammoniac par la vapeur d'eau. Cependant, cette méthode est très longue, et l'emploi de récipients en verre provoque une solubilisation

partielle de la silice qui se retrouve dans le produit final dans une proportion non négligeable, de l'ordre du pourcent. En outre, l'hydroxyde obtenu contient encore quelques 500 ppm d'azote ammoniacal. Nous avons observé que l'introduction de certains composés organiques miscibles à l'eau, comme des cétones ou des alcools, dans la solution contenant le complexe aminé provoquait la reprécipitation de l'hydroxyde. Outre sa simplicité, ce procédé conduit à des hydroxydes purs assez bien définis et de surface déjà notable.

La méthode employée peut être décrite comme suit. Le produit de départ est le nitrate de cuivre bivalent choisi à cause de sa facilité d'élimination des ions NO_3^- . D'autre part, il est facile de se procurer ce sel très pur. Après mise en solution du nitrate, l'hydroxyde est précipité par une quantité stoechiométrique ou un léger excès de soude RP. La solution cuivrique est versée dans la solution alcaline en agitant. Il se forme un précipité bleu, gélatineux qui est recueilli, essoré par centrifugation, et lavé jusqu'à absence d'ions NO_3^- décelés par la brucine.

Le précipité obtenu, ainsi débarrassé d'une bonne partie des ions NO_3^- , est dissous dans un excès d'ammoniaque jusqu'à obtention de la solution bleue bien connue. Le complexe aminé peut être détruit par l'addition de différents composés organiques. Cette opération sera décrite en détail, chapitre II, paragraphe 1. L'hydroxyde cuivrique reprécipite, puis est recueilli et lavé sur essoreuse centrifuge, ou mieux par décantation, jusqu'à absence d'ions ammonium décelés au réactif de Nessler. Le solide bleu-clair obtenu subit un dernier lavage à l'acétone, puis un séchage à l'étuve pendant 24 heures à 60°C.

II - Analyse gravimétrique

Pour pouvoir suivre, d'une part la décomposition thermique des hydroxydes et effectuer d'autre part les mesures d'adsorption, nous avons eu recours à deux types de ther-

mobalances :

- Balance Uguine Eyraud : le modèle B 60 est souvent décrit dans la littérature (16). Sa sensibilité est de 5/100 mg ; le vide limite obtenu est de $2 \cdot 10^{-5}$ torr en dynamique.
- Balance McBain asservie (ARAM) : ce modèle, beaucoup moins répandu, est équipé d'un système de rééquilibrage magnétique, assurant outre un enregistrement continu et précis des poids, une position fixe de la nacelle durant toute l'expérience. Le vide obtenu est de 2 à $3 \cdot 10^{-6}$ torr, contrôlé à tout instant à l'aide d'une jauge à ionisation BA 10. La sensibilité du peson McBain est de l'ordre de 0,02 mg avec des charges de l'ordre de 500 mg et rééquilibrage automatique sur 20 mg.

La mesure des surfaces spécifiques est effectuée par adsorption physique à la température de l'azote liquide, suivant la méthode mise au point par Brunauer, Emmet et Teller (17), en choisissant le krypton comme adsorbat. L'emploi de ce gaz en gravimétrie est avantageux. En effet, la molécule de krypton est assez lourde ; d'autre part la pression de vapeur saturante à la température de l'azote liquide étant de l'ordre de 2 mm, aucune correction de poussée d'Archimède n'intervient.

Les pressions peuvent être mesurées avec précision à la jauge de McLeod. La seule difficulté est d'assurer un contact thermique suffisant entre l'échantillon et le tube-laboratoire. Il est donc nécessaire d'introduire momentanément quelques millimètres d'hélium gazeux avant de commencer la mesure de surface.

Soit S : la surface spécifique du solide

$\bar{\sigma}$: l'aire de la section moyenne de la molécule adsorbée, prise égale à $21,5 \text{ \AA}^2$ pour le krypton

N : le nombre d'Avogadro

m_0 : la masse de gaz adsorbé nécessaire pour former une couche unimoléculaire complète

M : la masse molaire du krypton

$$S = \frac{V}{N} \frac{m_0}{M}$$

$$S = \frac{21,5 \cdot 10^{-20} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{83,8} m_0$$

$$S \text{ en } m^2/g = 1,542 m_0$$

III - Mesure des surfaces spécifiques par volumétrie

L'appareil que nous avons monté permet la mesure d'aires spécifiques et le tracé des isothermes d'adsorption. L'ensemble schématisé sur la figure (1) comprend :

- la section du vide et du dégazage.

Le vide primaire est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes, le vide secondaire à l'aide d'une pompe à diffusion de mercure. Réserve de vide et piège à condensation complètent l'installation. A la sortie de la pompe secondaire sont branchées les canalisations desservant la rampe de dégazage et l'appareil d'adsorption. Sur la rampe de désorption deux prises de vide permettent de brancher deux ampoules en même temps. Un four, thermorégularisé par thermomètre à contact, assure le chauffage.

- l'appareil de mesure proprement dit.

Il est formé d'un ensemble de burettes B, de manomètres M et d'une ampoule d'adsorption A.

La variation de volume de gaz s'effectue par déplacement du mercure. L'ampoule A (30 cm de hauteur, 3 mm de diamètre intérieur) contenant la substance à étudier (s), après dégazage, est placée dans un vase Dewar D rempli d'azote liquide. On détend dans cette ampoule une quantité connue d'azote gazeux en provenance du ballon N_2 et on attend que l'équilibre s'établisse entre la phase adsorbée sur le solide et la phase gazeuse. La pression d'équilibre est alors mesurée, les hauteurs étant repérées sur une règle graduée R permettant la lecture au 1 mm. Connaissant le volume de l'ampoule A et la pression d'équilibre, on peut connaître la quantité d'azote gazeux qui se trou-

ve dans cette enceinte : la différence entre le volume d'azote disparu du ballon et celui retrouvé dans A à l'état gazeux représente la quantité d'azote adsorbé sur le solide.

La température du bain d'azote liquide est mesurée à l'aide d'un thermomètre à oxygène T. Celui-ci est constitué par un manomètre à mercure dont une branche, plongeant dans le cryostat contient de l'oxygène pur, l'autre branche communiquant avec le vide.

Pour évaluer la surface, on est donc ramené au repérage, sur l'isotherme, du point correspondant à l'adsorption d'une couche unimoléculaire complète. Le produit du nombre de molécules adsorbées dans cette couche par l'aire de la section moyenne d'une molécule à l'état adsorbé, donne la valeur de l'aire superficielle du corps solide.

Soit S : la surface spécifique du solide

σ : l'aire de la section moyenne de la molécule adsorbée
($16,2 \text{ \AA}^2$ pour l'azote)

N : le nombre d'Avogadro

V_m : le volume de gaz adsorbé pour former une couche unimoléculaire (exprimé en cm^3 dans les conditions normales de température et de pression).

V_M : le volume molaire

$$S = \sigma N \frac{V_m}{V_M}$$

$$S = \frac{16,2 \cdot 10^{-16} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{22\,400} V_m$$

$$S_m = 4,35 \cdot V_m$$

Discussion : Il n'est pas douteux que les résultats obtenus par les méthodes utilisées, ne coïncident généralement pas. Nous pensons que les écarts observés proviennent surtout de la différence entre les poids des prises d'essai, qui entraîne une variation des conditions de décomposition. En effet, dans la

technique volumétrique, les prises d'essai varient de 0,1 à 0,5 g, alors que la technique gravimétrique fait intervenir des masses 3 à 5 fois plus faibles.

Le gradient de vapeur d'eau est nettement plus important dans la balance McBain et la décomposition du solide final s'en trouve modifiée, ainsi qu'éventuellement le frittage ultérieur des grains d'oxyde.

IV - Test d'activité catalytique

On a étudié la combustion du méthane par la méthode dynamique. Le catalyseur contenu dans un réacteur de forme appropriée (schéma de la figure 2) est traversé par un courant de gaz de composition connue à l'entrée ; on recueille à la sortie le mélange ayant subi la conversion.

Le mélange initial est composé de :

- méthane de pureté 99,99% ; des mesures préliminaires ont été effectuées avec du gaz de Lacq dont la teneur en méthane varie de 94 à 97 %.
- oxygène de pureté 99,99 %.

Chacun des deux gaz est deshydraté sur une colonne de tamis moléculaire 5A (2 et 3 sur le schéma), séché à 500°C au four sous courant d'azote puis passe par une vanne à aiguille placée avant des rotamètres (4 et 5) à billes de pyrex ou de tantale mesurant les débits. Les deux gaz sont alors canalisés par un robinet à 3 voies (6) vers un tube mélangeur (7) garni d'anneaux de verre. Une résistance électrique enveloppant le mélangeur sert à préchauffer les gaz avant leur arrivée dans le réacteur.

Le réacteur (8) dont le schéma est repris sur la figure, long de 20 cm et de 4mm de diamètre, comporte une enceinte réactionnelle où le catalyseur est déposé sur un verre fritté N° "00" ; une encoche est aménagée pour le thermocouple (9) mesurant la température de réaction à la surface du catalyseur ; un deuxième thermocouple (10) au même niveau, mais

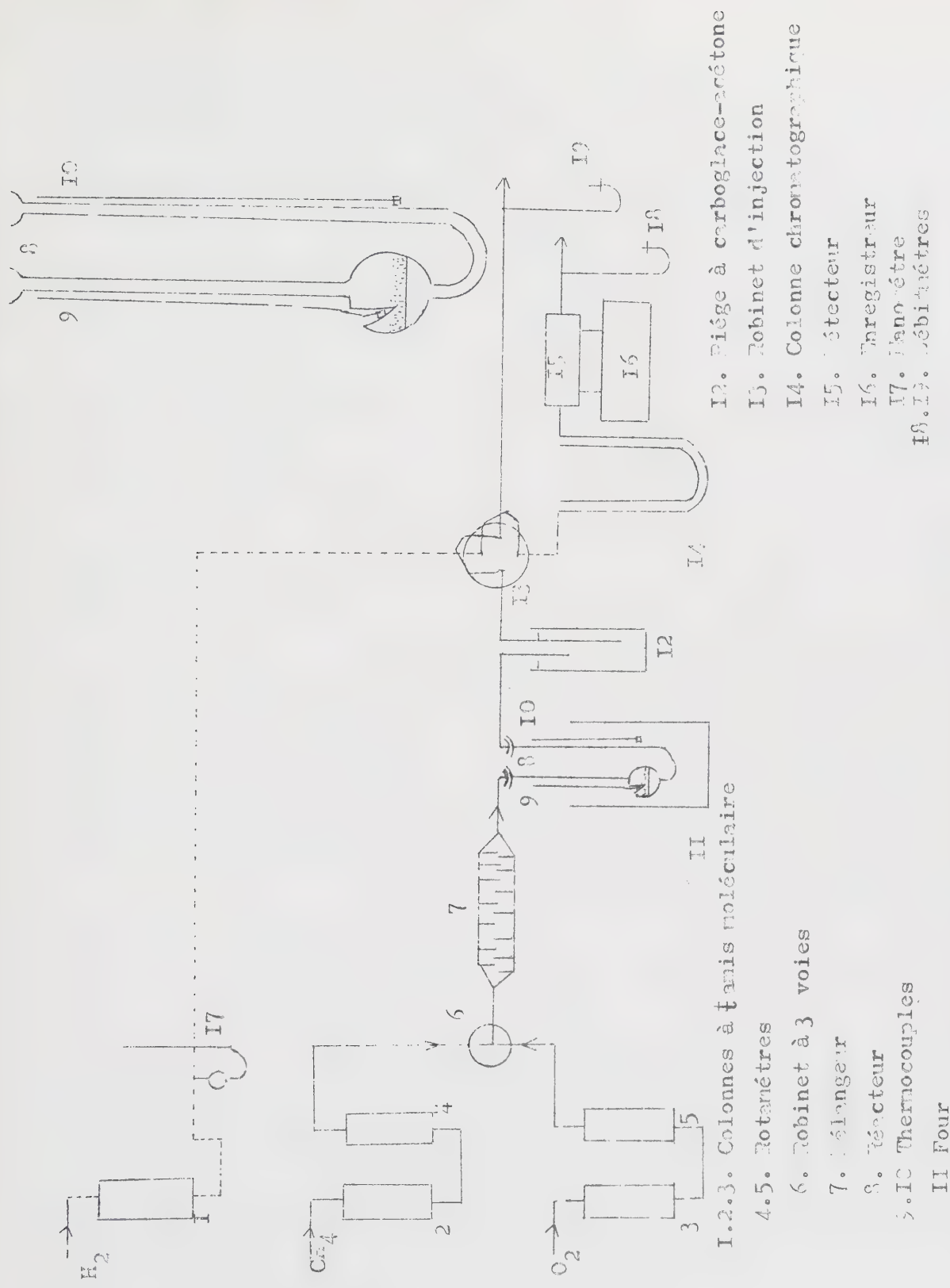


Fig.2- Pontage pour Test catalytique

sur l'autre branche indique la température du four. Les thermocouples sont en nickel-chrome, nickel allié et le four (11) est thermorégularisé par thermistance à $\pm 2^{\circ}\text{C}$ près. A la sortie du réacteur, un cordon chauffant empêche l'eau de se condenser avant d'arriver à un piège à carboglace-acétone (12).

Un robinet d'injection (13) permet d'envoyer les gaz vers le circuit d'analyse. Ce robinet est constitué de deux disques en contact, mettant en communication des voies correspondant soit au remplissage, soit à l'injection. La colonne chromatographique (14) longue de 2m et de 6mm de diamètre, et remplie de résine polypak, donne des temps de rétention convenables pour les différents constituants.

La détection (15) des divers constituants est assurée par une cellule de conductibilité thermique chauffée sous 9 volts grâce à une alimentation stabilisée.

L'enregistrement se fait sur un potentiomètre (16) de sensibilité maximale 1,25 mV. Le gaz porteur du circuit chromatographique est de l'hydrogène de pureté 99,95 %. Un ensemble de manomètre à mercure (17) et de débitmètres à bulles de savon (18,19) indique la pression et le débit d'hydrogène ainsi que le débit du mélange gazeux.

La figure (3) montre un enregistrement-type.

V - Techniques annexes

a) Contrôles de pureté

Les dosages chimiques sont effectués par électrogravimétrie pour le cuivre et par complexométrie à l'aide de l'acide éthylène diamine tétracétique pour le nickel et le zinc.

La recherche des impuretés est faite par spectrographie UV. L'échantillon d'oxyde, dilué à 30 % en poids, dans de la poudre de graphite de pureté spectrographique, est placé dans le cratère d'une électrode de graphite et excité par un arc continu. Le domaine spectral 2500-3300 Å permet de déceler les impuretés.

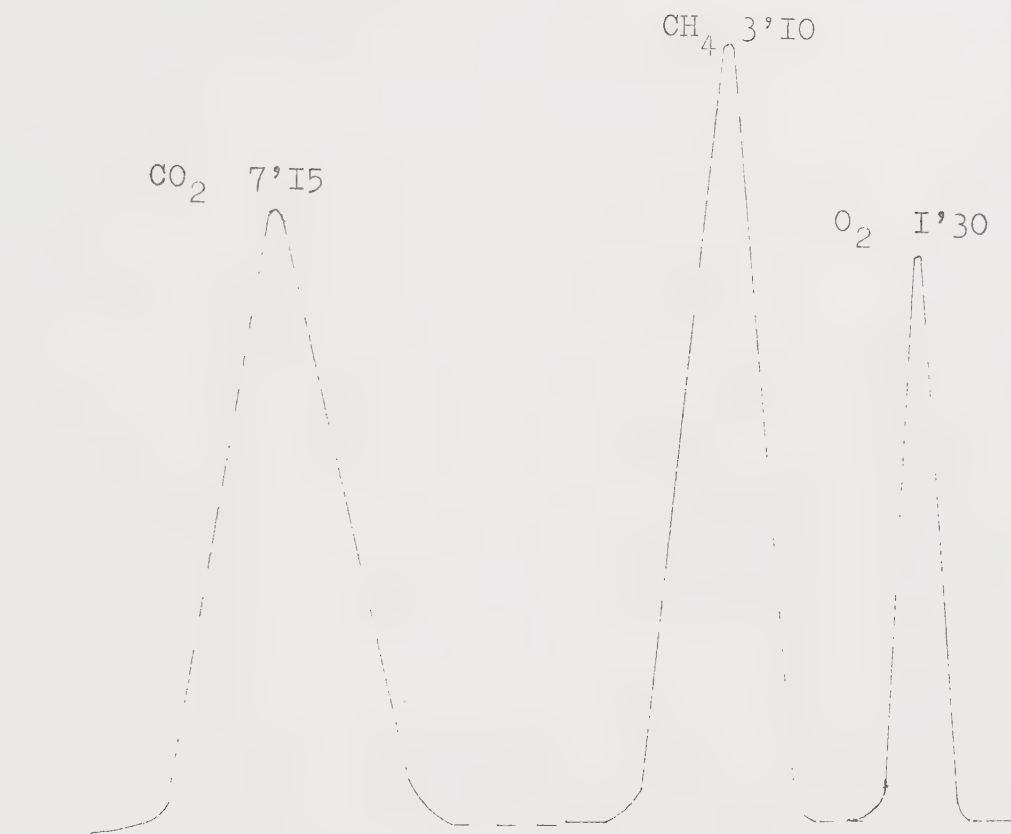


Fig. 3 Enregistrement-type

L'azote ammoniacal est dosé par microsisley.

b) Radiocristallographie

La diffraction des rayons X a été mise à profit pour déterminer la structure du solide à différents stades de la préparation. Les diagrammes de diffraction ont été obtenus par la méthode des poudres de Debye-Scherrer ; l'anticathode en cuivre fut utilisée dans tous les cas.

c) Microscopie électronique

La détermination de la taille des grains et de leur forme a été effectuée par microscopie électronique. Cette étude permet de se rendre compte grossièrement si la surface spécifique est de l'ordre ou non de la surface géométrique. Si on estime à ϕ le diamètre moyen des grains assimilés à des sphères, la surface spécifique S du solide examiné, de densité d sera :

$$S = \frac{6}{\phi \cdot d}$$

d) Analyse thermomagnétique

Pour les mesures magnétiques nous avons utilisé la balance Uguine Eyraud B 60 déjà citée, montée en méthode de Faraday. L'électro-aimant est alimenté par un redresseur dont l'intensité est stabilisée à 0,01 % près. On a utilisé le cryostat de la figure (4) pour effectuer des mesures de susceptibilité entre 4 et 77°K ; sur toute la hauteur de ce cryostat construit en pyrex, une fenêtre non argentée est aménagée pour contrôler le centrage de la nacelle porte-échantillon. Le pyrex n'étant pas tout à fait étanche à l'hélium, il est nécessaire de parfaire, à chaque expérience, le vide des jaquettes isolantes.

Les températures sont mesurées à l'aide d'un thermocouple cuivre-or dopé au cobalt, placé à quelques millimètres de l'échantillon. De l'hélium gazeux est introduit dans le tube-laboratoire afin d'assurer un contact thermique suffisant entre le thermocouple et la nacelle. Le cryostat étant rempli d'azote liquide, est purgé, puis on effectue le

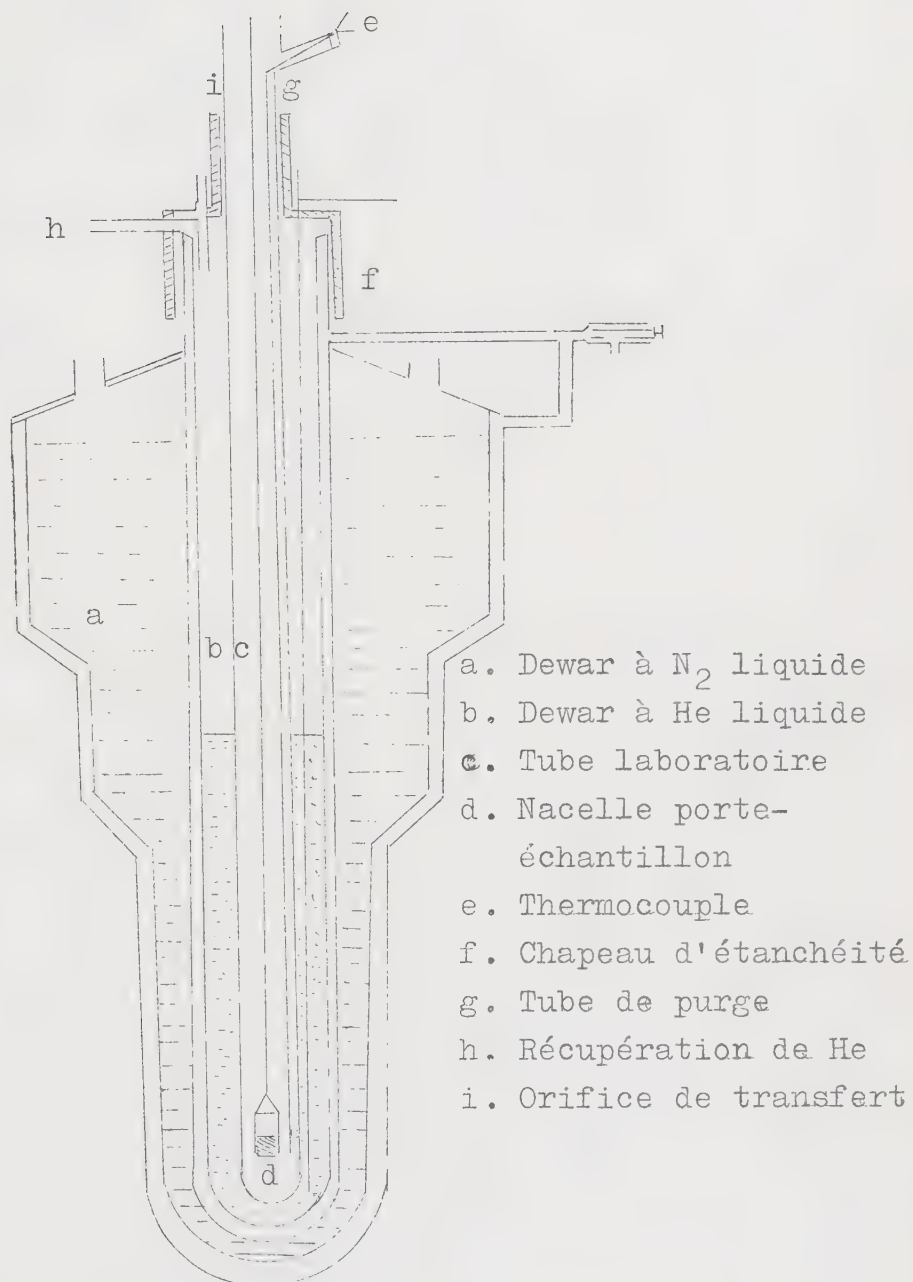


Fig. 4 Schéma du cryostat

transfert de l'hélium. L'échantillon est alors à 4°K. L'hélium liquide une fois évaporé, le tube-laboratoire se réchauffe lentement et la force magnétique décroît. Elle est enregistrée en continu sur un potentiomètre muni d'un commutateur de voies. L'étalonnage est effectué après chaque essai à la température ambiante à l'aide de sel de Mohr, en tenant compte du diamagnétisme de la nacelle.

La susceptibilité mesurée χ varie en fonction de la température suivant une loi de la forme :
$$\chi = \frac{C}{T+\theta}$$

CHAPITRE II

PREPARATION DE L'OXYDE CUIVRIQUE ET
ETUDE DU SOLIDE OBTENU

L'état d'un catalyseur dépendant en grande partie de son ascendance morphologique, il importe de suivre systématiquement tous les stades de la préparation.

I - Etude de la précipitation de l'hydroxyde

La figure (5) représente le rendement de la précipitation pour une prise d'essai de 10 cm^3 de solution de complexe cuivrique en fonction du volume de composé organique ajouté. Avec le méthanol le rendement est nul. Par contre l'éthanol, l'isopropanol et l'acétone donnent un rendement satisfaisant.

L'isopropanol conduit au rendement de 100 %, mais il est nécessaire d'utiliser 10 volumes de cet alcool pour 1 volume de la solution complexe comme le montre la courbe 1.

Pour un rapport volumique de 2, le palier de la courbe 2 relative à l'acétone est atteint, alors que le rendement continue à croître pour l'isopropanol et l'éthanol comme le montre la courbe 3. Des raisons de facilité de mise en oeuvre, nous ont fait choisir l'acétone comme précipitant, de préférence à l'isopropanol. La figure (5) montre en effet que pour un rapport 2, le rendement obtenu avec l'acétone est

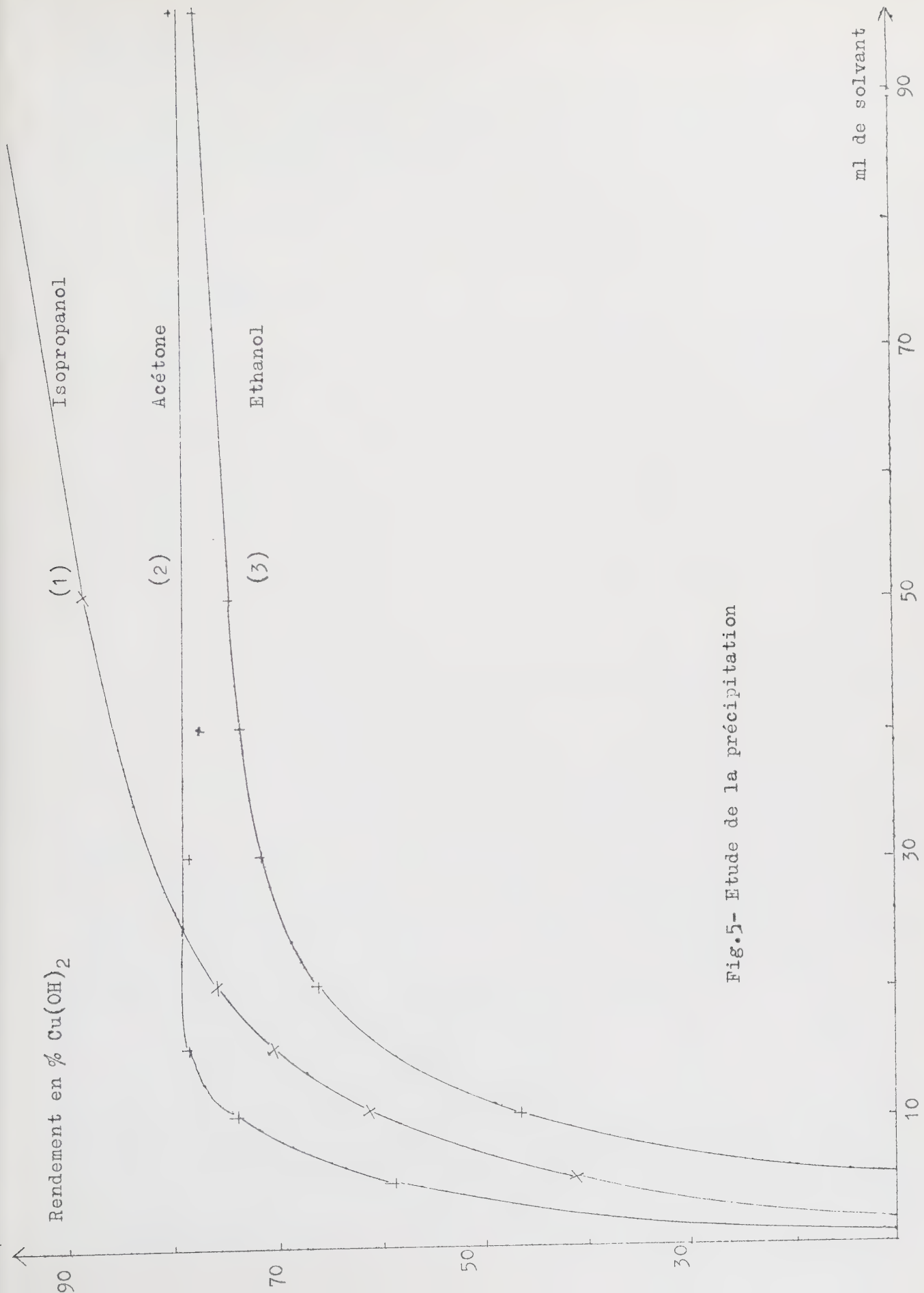


Fig.5- Etude de la précipitation

aussi bon et même supérieur à celui donné par l'isopropanol.

Aucune influence sur le rendement n'a été observée en ce qui concerne l'ordre et le mode d'introduction des réactifs, et même la vitesse de mélange des solutions.

II - Propriétés du solide obtenu

a) Constitution chimique

Un dosage électrogravimétrique du cuivre donne une proportion de 63,7 % de cuivre soit 97,8 % d'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$. L'azote nitrique est pratiquement absent, l'azote ammoniacal étant encore présent pour 0,25 % soit 0,31 % exprimé en NH_3 . La perte de poids observée sur une prise d'essai de 100 mg par chauffage sous vide jusqu'à poids constant est de 20,84 mg. Le dosage du cuivre sur le résidu donne 63,6 mg soit 79,6 mg de CuO . La perte de poids qui aurait dû être observée est donc

$$100 - 79,6 = 20,40 \text{ mg.}$$

L'accord est acceptable.

Ces dosages sont donc en faveur de l'hypothèse que le solide obtenu est bien l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

b) Structure du solide obtenu

L'analyse radiocristallographique donne un diagramme net bien que relativement compliqué.

Les distances interréticulaires mesurées correspondent aux données des fiches ASTM, comme le montre le tableau II. Il apparaît toutefois que celles-ci sont incomplètes. En effet, les données relatives à la maille élémentaire de l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ont été publiées par Oswald et Jaggi (18). Il s'agit d'une structure orthorhombique avec :

$$\begin{aligned} a &= 10,59 \text{ \AA} \\ b &= 2,949 \text{ \AA} \\ c &= 5,256 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Il est donc possible de calculer à priori les distances interréticulaires possibles pour cette phase. Le tableau montre que

TABLEAU II

Structure de Cu (OH)₂

Intensité	d Å			Sin ² θ	
	ASTM	calculées (1)	observées	calculées	observées
F	5,30	5,2955	5,285	0,0267	0,02134
TF	3,75	3,7306	3,705	0,0426	0,0433
tf	2,86	2,8740 2,8687 2,6762	2,855	0,0720 0,0721 0,0828	0,0730
F	2,64	2,6346 2,6283	2,612	0,0855 0,0859	0,0871
M	2,51	2,4993	2,482	0,0950	0,0964
f	2,36	2,3542	2,332	0,1071	0,1092
M	2,26	2,2635	2,238	0,1158	0,1184
tf	2,08	2,0790 1,9290	2,070 1,917	0,1373 0,1594	0,1386 0,1625
F	1,73	1,7522 1,7152 1,6635	1,769 1,706 1,663 1,623	0,1930 0,2018 0,2149	0,1895 0,2052 0,2155 0,2264
f	1,48	1,4914 1,4489	1,482	0,2672 0,2825	0,2672
f	1,45	1,4410 1,4197 1,4072 1,3856	1,466 1,432 1,403	0,2951 0,2996 0,3090	0,2785 0,2908 0,3026
tf	1,38	1,3713 1,3606	1,357	0,3155 0,3206	0,3206
tf					
tf	1,29	1,3173 1,2860	1,311 1,281	0,3429 0,3595	0,3469 0,3617
tf	1,26	1,2766 1,2497 1,2083 1,1219 1,103 1,0747	1,246 1,220 1,132 1,101 1,066	0,3639 0,3803 0,4063 0,4746 0,4903 0,5304	0,3877 0,3981 0,4671 0,4903 0,5297

(1) calculées d'après les données de Oswald et Jaggi (18)

les raies observées correspondent toutes aux distances calculées.

Nous concluons donc à la présence d'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$, aucune raie supplémentaire ne pouvant être attribuée à des impuretés.

c) Texture de l'hydroxyde

L'hydroxyde apparaît au microscope électronique comme des bâtonnets d'environ $1000 \text{ \AA}$ de long sur $200 \text{ \AA}$ de large (voir cliché I figure 7). Le diamètre D de la sphère équivalente est donc tel que : $\frac{1}{6} \pi D^3 = 4 \cdot 10^7 \text{ \AA}^3$

D'où $D = 425 \text{ \AA}$

La surface géométrique par gramme de ce solide est donc de :

$$S = \frac{6}{D \cdot d} = \frac{6}{4,25 \cdot 10^{-6} \times 3,95} = 3,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ soit } 36 \text{ m}^2/\text{g}$$

la densité étant prise égale à 3,95 (18).

La surface trouvée par adsorption physique d'azote est de $22 \text{ m}^2/\text{g}$. La différence de surface peut expliquer l'absence de porosité et de rugosité d'une part ; d'autre part, les grains individuels peuvent former des agglomérats impliquant qu'une fraction de la surface des grains ne soit pas accessible à l'adsorbat.

III - Etude de la décomposition thermique de l'hydroxyde.

La décomposition thermique sous vide de l'hydroxyde a été suivie à l'aide d'une microbalance McBain, le vide étant de l'ordre de 10^{-5} torr et la vitesse de chauffage de 3 à 4 degrés par minute.

Le taux de décomposition $\frac{\Delta W}{\Delta P \cdot \Delta t_{th}}$ varie en

fonction de la température selon la courbe représentée figure 8.

P_{th} représente le taux de décomposition calculé en admettant que l'hydroxyde est pur et que la réaction observée se limite à une simple déshydratation selon :



0,5 μ



0,5 μ

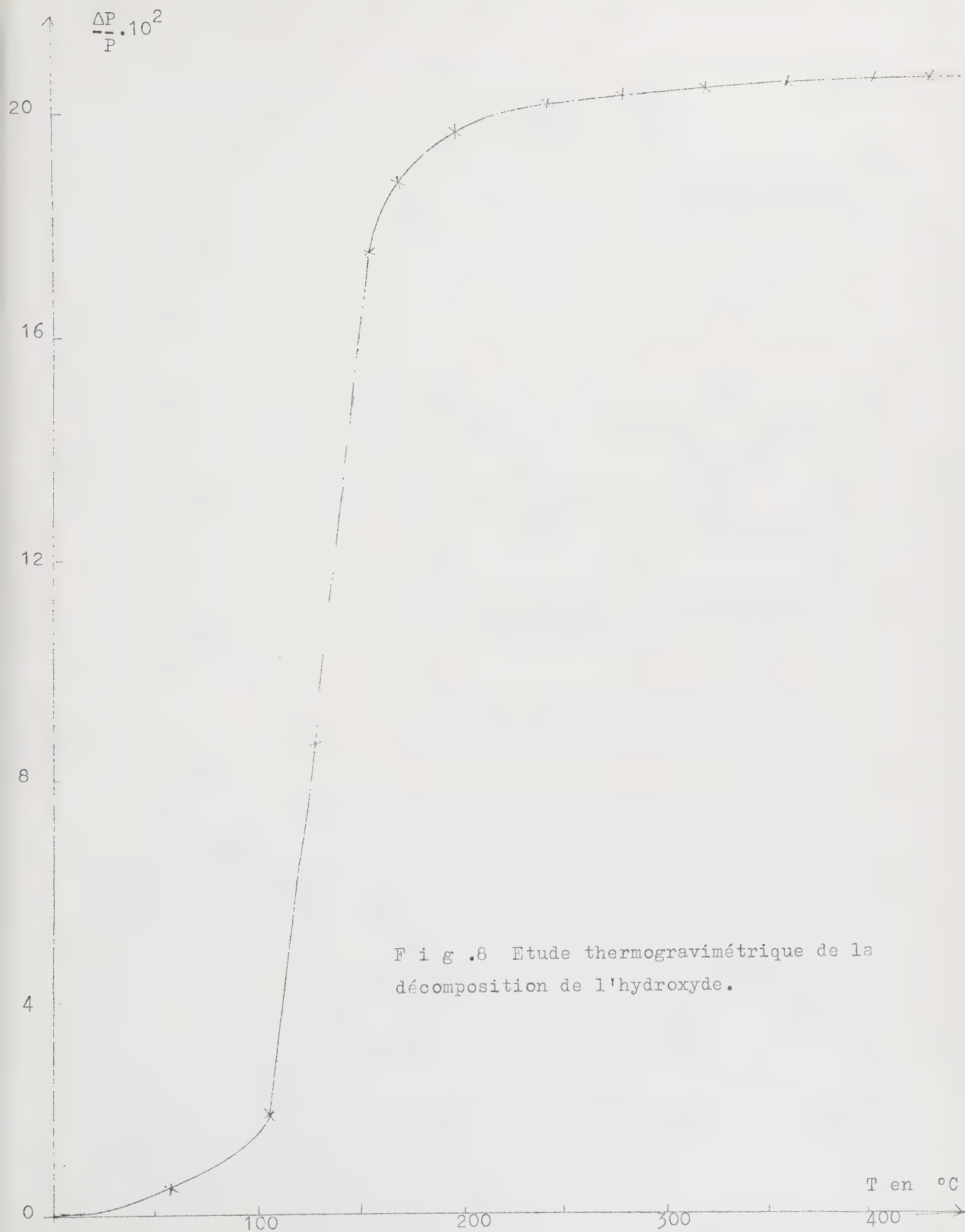


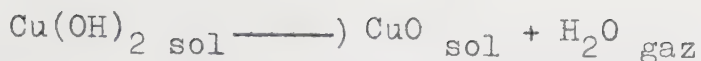
0,5 μ



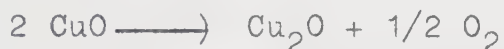
0,5 μ

Fig 7. Etude Morphologique de la décomposition (G = 80.000)





En fait le taux de décomposition est supérieur à 1, parceque l'hydroxyde initial contient vraisemblablement un léger excès d'eau. D'autre part, le solide obtenu à 450°C est légèrement rouge en surface, ce qui laisse supposer la présence d'oxyde monovalent Cu_2O issu de la réaction :



Il est connu en effet que l'oxyde CuO se décompose en Cu_2O par chauffage sous vide à des températures de l'ordre de 600°C (19). Par contre, si la décomposition est effectuée à des températures inférieures à 200°C, l'oxyde final est marron, mais contient encore 5% d'hydroxyde non décomposé.

C'est certainement aux alentours de 200°C que la composition de l'oxyde obtenu se rapproche le plus de la formule théorique CuO .

IV - Propriétés de l'oxyde final.

a) Structure

L'analyse radiocristallographique indique qu'il s'agit de la phase CuO monoclinique, les distances interréticulaires mesurées coïncidant avec une bonne approximation aux fiches ASTM. Les paramètres de maille sont donc :

$$\begin{aligned} a &= 4,684 \text{ \AA} \\ b &= 3,425 \text{ \AA} \\ c &= 5,129 \text{ \AA} \\ p &= 99^\circ 25' \end{aligned}$$

b) Texture

La mesure de l'aire spécifique de l'oxyde finalement obtenu a été effectuée par adsorption physique d'azote à la température de l'azote liquide, par volumétrie.

La variation de la surface spécifique en fonction de la température d'un traitement thermique préalable sous vide est représentée figure (9). Chaque échantillon est désorbé dans des conditions identiques pendant 20 heures. Chaque point est obtenu avec un échantillon différent.

La figure (10) représente la variation de surface du solide final en fonction du temps de désorption, la température étant fixée à 100°C. Chaque point de la courbe est également obtenu par une prise différente. En utilisant le même échantillon pour tous les essais, les surfaces obtenues sont à peu de chose près identiques, comme le montre le tableau III ci-dessous.

Tableau III

Surfaces obtenues en utilisant un seul échantillon

Temps (heures)	10	18	24	37	48
$S \text{ m}^2/\text{g}$	93,5	98,7	98	102	92,5

La comparaison des figures (9) et (10) indique que l'hydroxyde est entièrement décomposé en 20 heures à 100°C et qu'à des températures supérieures, un frittage intervient, toutes choses égales par ailleurs.

Les conditions optimales de décomposition sont donc, pour des poids d'échantillon de l'ordre du gramme:

- température : 100°C
- temps de décomposition : de l'ordre de 15 à 20 heures.

Il en résulte que cet oxyde ne doit être employé en catalyse qu'à des températures aussi modérées que possible.

c) Porosité

La courbe de variation du volume adsorbé en fonction de la pression relative $\frac{P}{P_0}$ dans l'intervalle

0,1 $\frac{P}{P_0}$ 1 donne des indications sur la porosité du solide.

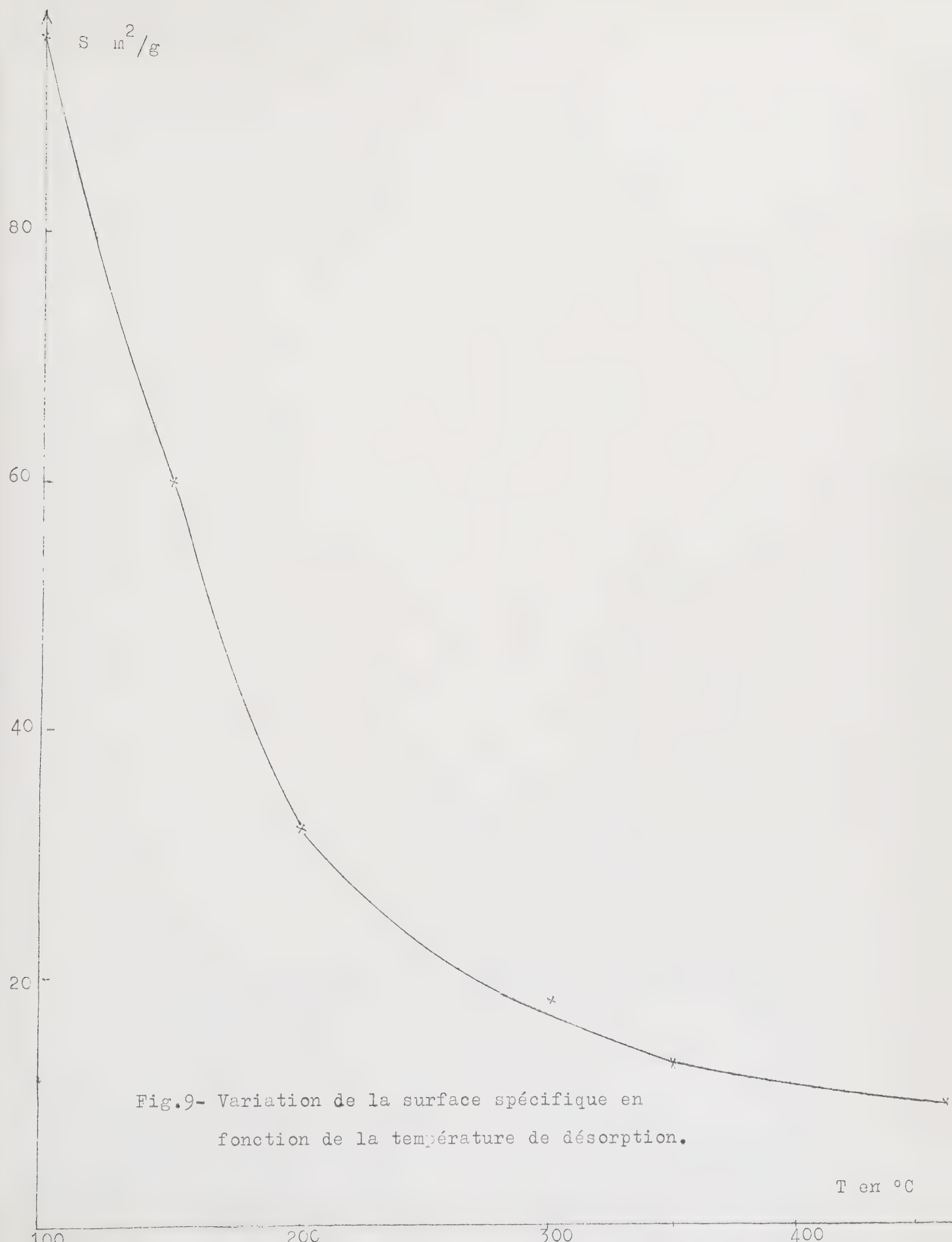


Fig.9- Variation de la surface spécifique en
fonction de la température de désorption.

T en $^{\circ}\text{C}$

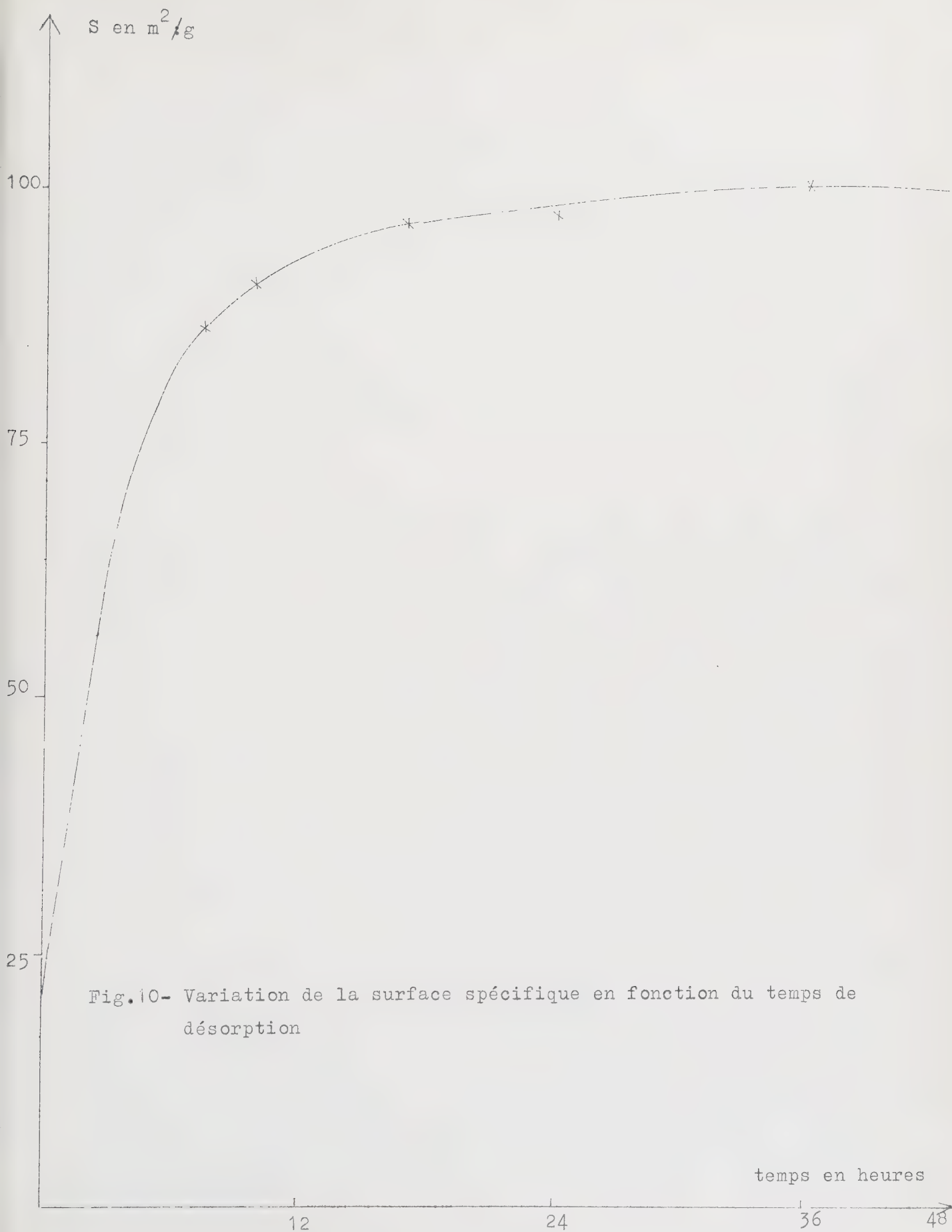


Fig.10- Variation de la surface spécifique en fonction du temps de désorption

La figure (11) est relative aux isothermes obtenues par volumétrie, et la figure (12) aux mêmes isothermes déduites de mesures gravimétriques. Le phénomène d'hystérésis apparaissant dans l'intervalle de pressions relatives compris entre 0,8 et 1, il s'agit de macropores. Le calcul du rayon moyen de pores r , par la relation $r = \frac{2V}{S}$, S étant la surface spécifique et

V le volume adsorbé à saturation, converti à l'état liquide, donne une valeur voisine de $68 \text{ \AA}$. L'interprétation de ce résultat nécessite une étude rapide de la morphologie des échantillons observés.

d) Morphologie

Les grains d'oxyde obtenus à l'issue d'une décomposition de 18 heures à 100°C apparaissent au microscope électronique sous forme de bâtonnets, mais sensiblement plus petits que les bâtonnets d'hydroxyde initial. En gros, leurs dimensions ont diminué d'un facteur voisin de 2, alors que la surface spécifique a été multipliée par 4 (cliché II, figure 7).

Etant donné la dimension des grains d'oxyde, un rayon moyen de pores de $70 \text{ \AA}$ est attribuable aux pores "intergranulaires". Autrement dit, il s'agit de condensation capillaire de liquide entre cristaux d'oxyde. Il est probable cependant que les grains sont légèrement poreux ou rugueux, sinon la surface spécifique mesurée devrait être plus faible.

d) Propriétés magnétiques du solide

Neel (21) a montré que les solides antiferromagnétiques très divisés, en grain de moins de $100 \text{ \AA}$ par exemple, doivent posséder à basse température des propriétés magnétiques particulières. Elles furent effectivement mises en évidence par Pauthenet et ses collaborateurs (22) sur les oxydes NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 . Les substances antiferromagnétiques, réduites en grains très fins possèdent des propriétés originales bien différentes de celles de ces mêmes substances à l'état massif.

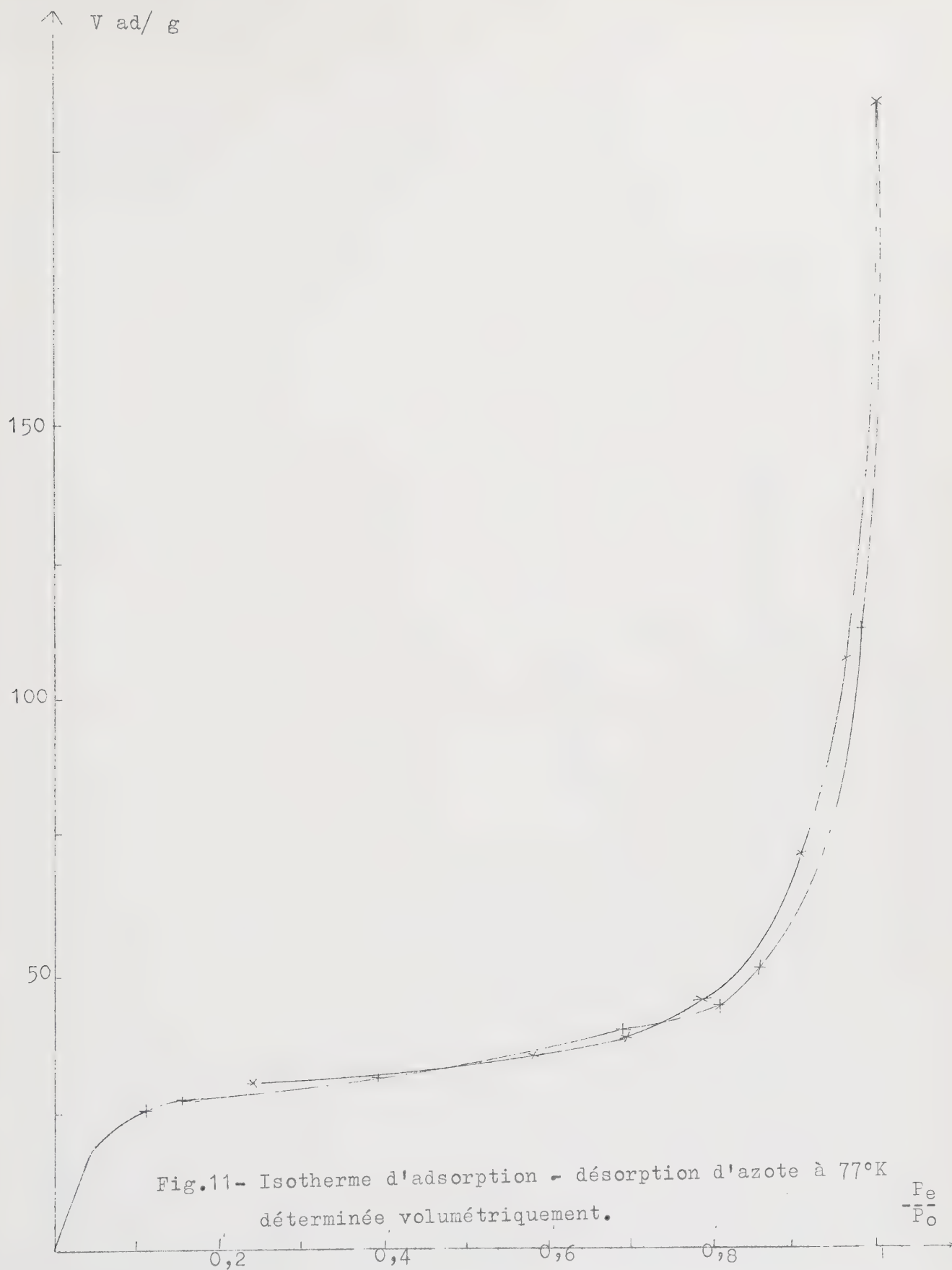


Fig.11- Isotherme d'adsorption - désorption d'azote à 77°K
déterminée volumétriquement.

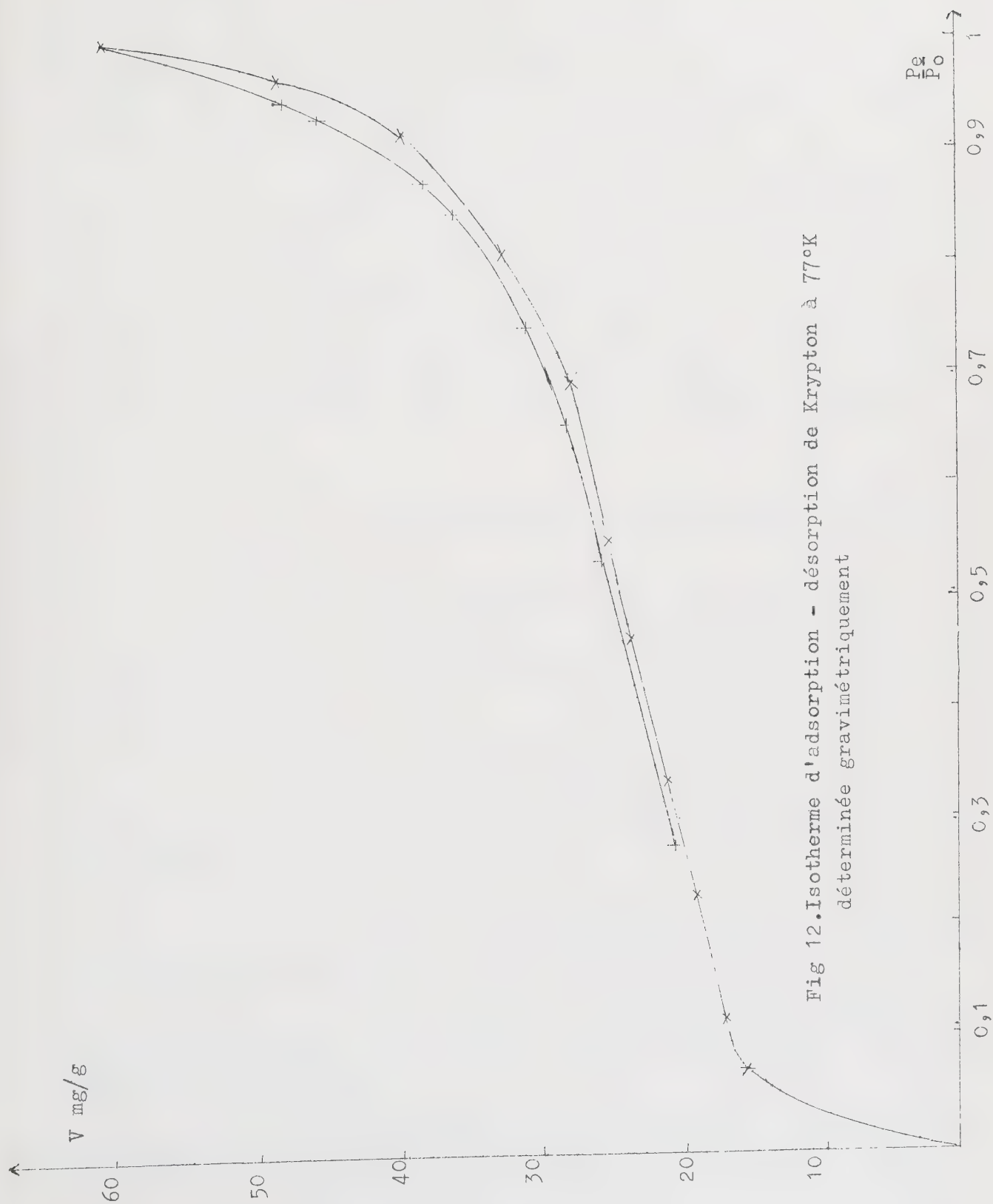


Fig 12. Isotherme d'adsorption - désorption de Krypton à 77°K
déterminée gravimétriquement

Les propriétés dépendent beaucoup de la grosseur des grains. La mesure gravimétrique de la surface spécifique, par adsorption du krypton, donne une valeur voisine de $82 \text{ m}^2/\text{g}$. La variation de la susceptibilité χ en fonction de la température est représentée figure (13).

L'oxyde de cuivre massif présente un point de Neel à 230°K . La susceptibilité est donc normalement une fonction croissante de la température entre 4 et 77°K . La figure 13 montre qu'au contraire, la susceptibilité de l'oxyde que nous obtenons décroît constamment. Nous sommes donc bien en présence d'une phase "superantiferromagnétique" dont les propriétés particulières résultent de son extrême division.

V - Extension aux oxydes de nickel et de zinc.

A) Préparation de l'oxyde de zinc

La méthode décrite pour la préparation de l'oxyde de cuivre semble généralisable à d'autres métaux. Nous décrirons brièvement comment elle s'applique aux oxydes de nickel et de zinc.

1°) Préparation de l'hydroxyde de zinc

Le produit de départ est le chlorure de zinc, et la solution de complexe ammoniacal est décomposée en employant un volume double d'acétone.

2°) Analyse chimique

Le dosage complexométrique donne les résultats suivants : Zn 69,5% soit 86,5% en ZnO .

Ces résultats sont confirmés par l'analyse thermogravimétrique. La formule brute de l'hydroxyde est voisine de $\text{ZnO}, 0,73 \text{ H}_2\text{O}$.

3°) Surfaces spécifiques de l'oxyde de zinc issu de la décomposition de l'hydroxyde

La figure (14) représente la variation en surface spécifique du solide résultant de la décomposition

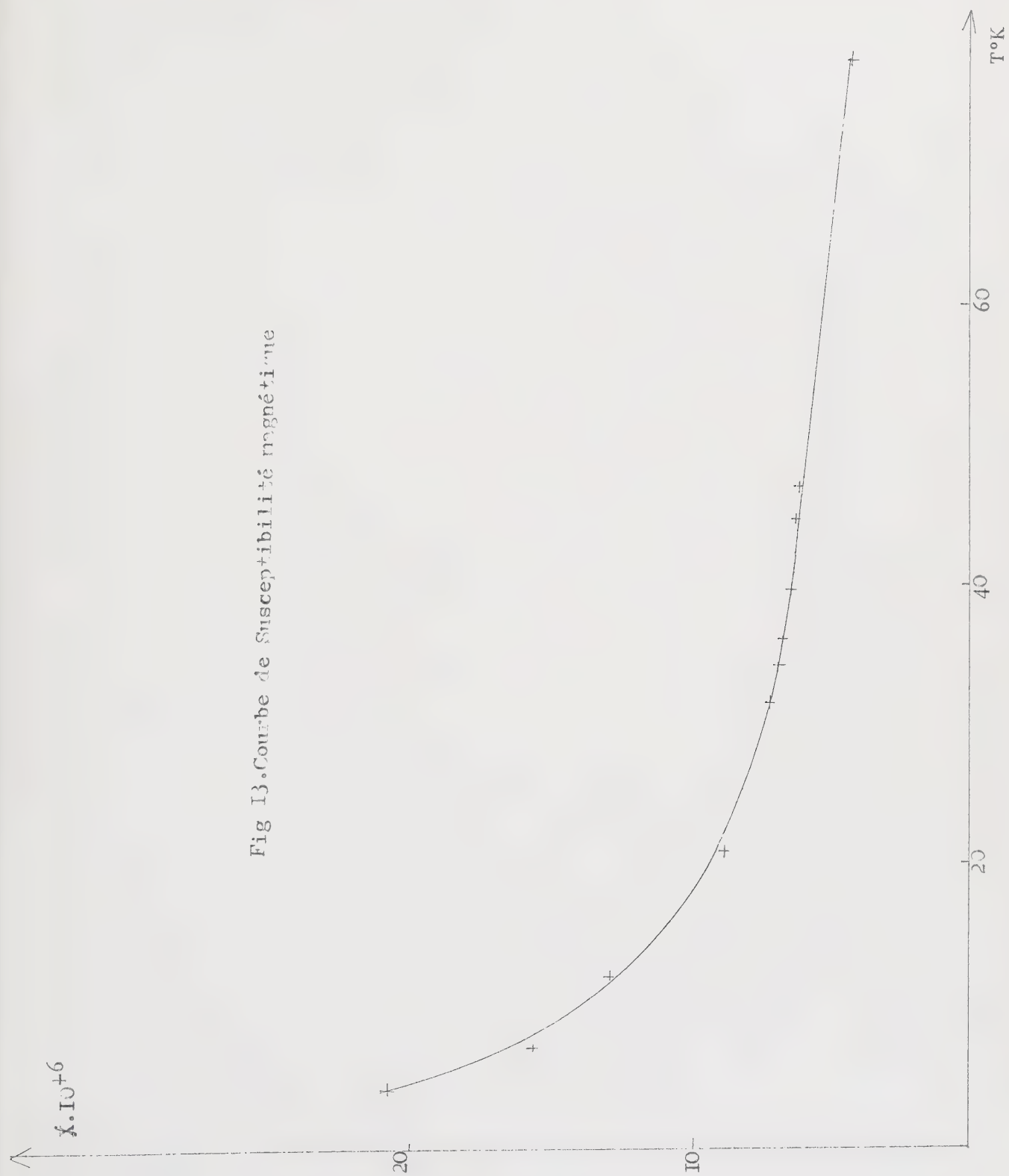


Fig 13. Courbe de Susceptibilité magnétique

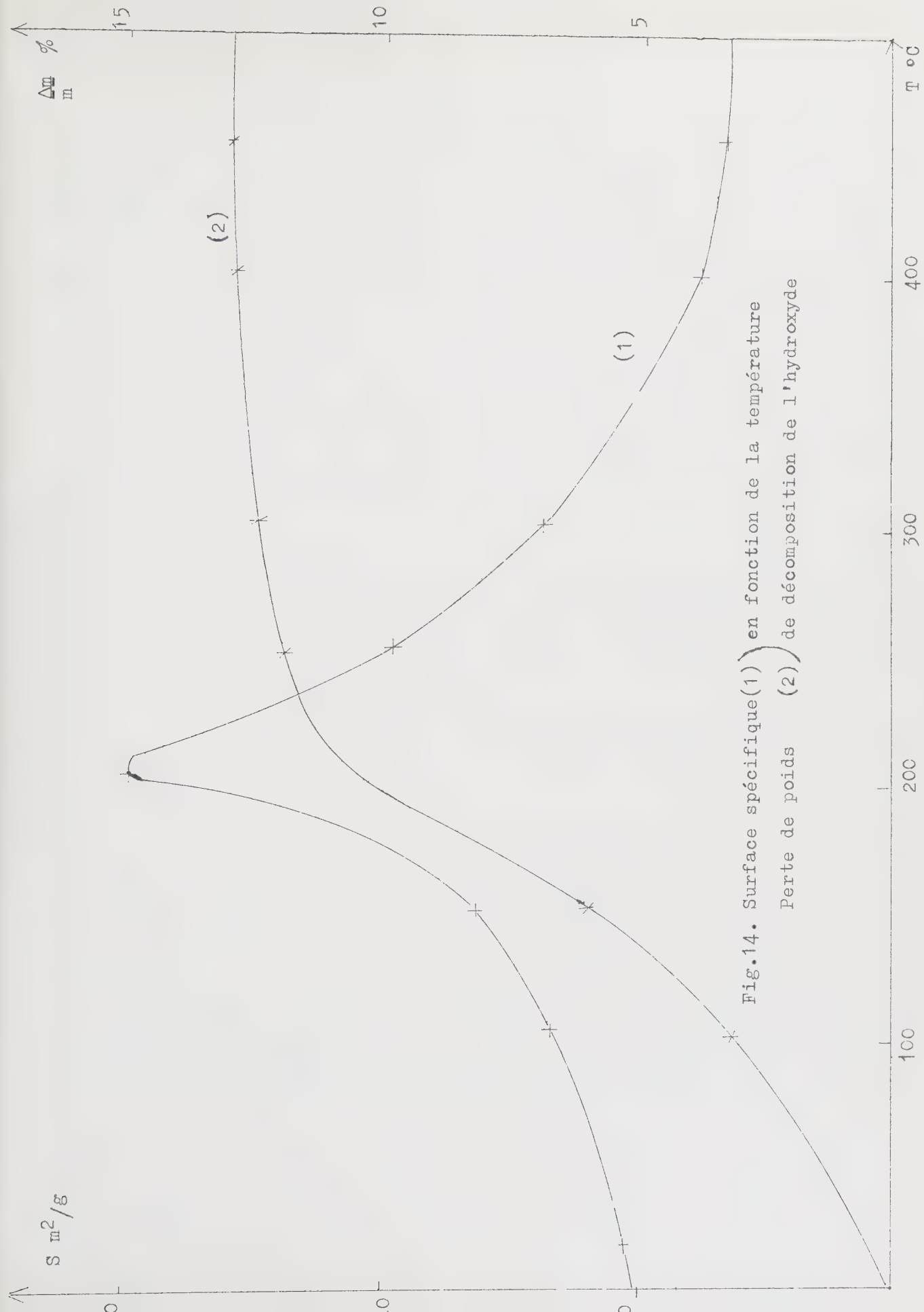


Fig.14. Surface spécifique(1) en fonction de la température
Perte de poids (2) de décomposition de l'hydroxyde

de l'hydroxyde de zinc, le temps de décomposition étant fixé égal à 4 heures (courbe 1). La courbe 2 indique dans les mêmes conditions la perte de poids enregistrée. Il est visible que jusqu'à environ 200°C, la surface augmente du fait que, par gramm^e de produit final, est présent de plus en plus d'oxyde à grande surface ; puis la décomposition étant pratiquement complète au-delà, l'augmentation de température ne provoque qu'un frittage des grains. Les conditions optimales sont donc de 4 heures de décomposition à 200°C, la surface spécifique du produit final atteignant 60 m²/g au lieu de 30 m²/g par la plupart des autres méthodes.

B) Préparation de l'oxyde de nickel

1°) Préparation de l'hydroxyde de nickel

Le produit de départ est le nitrate hexahydraté Prolabo. Le même mode opératoire a été adopté.

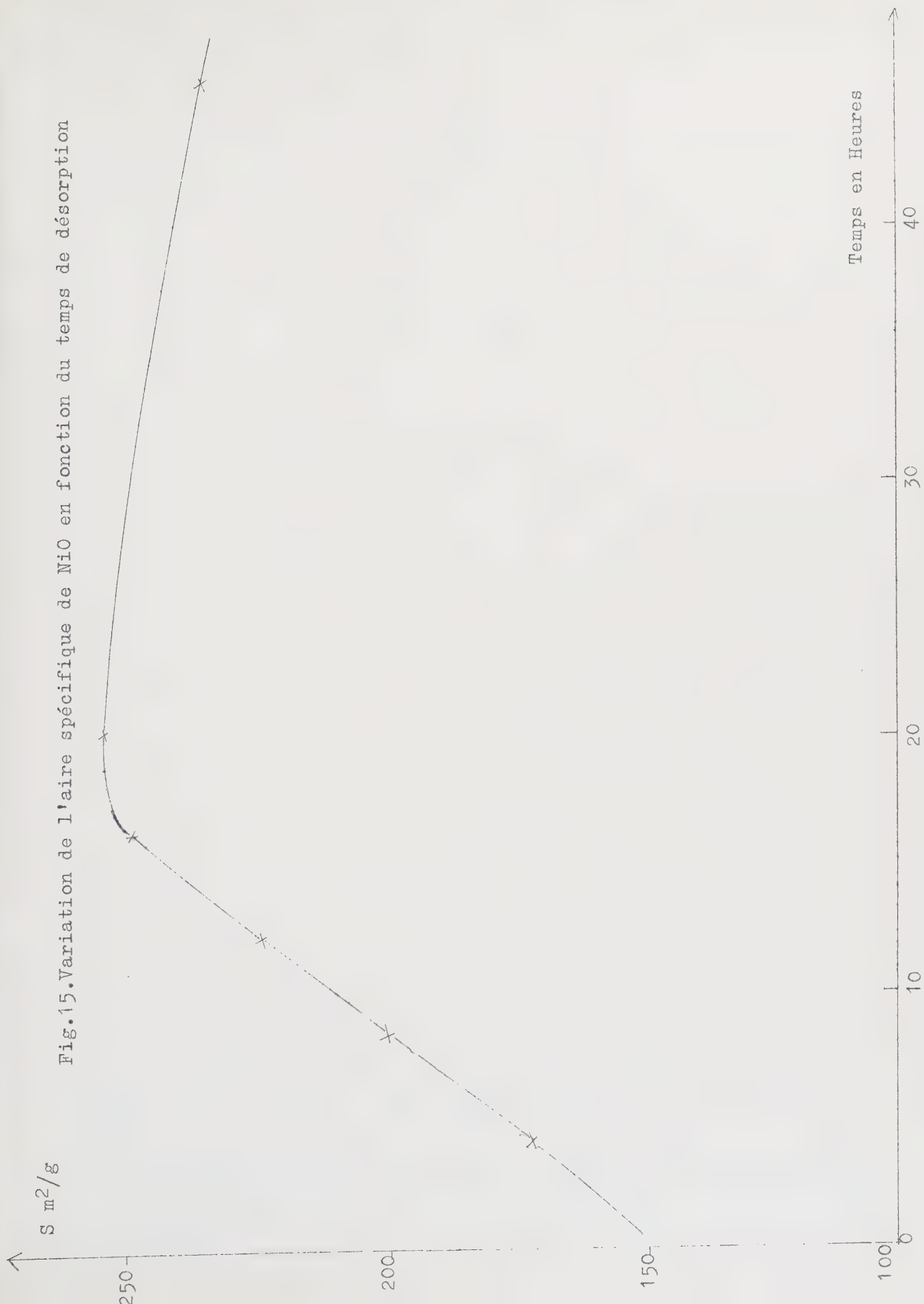
2°) Analyse chimique

Le dosage complexométrique du nickel donne 50,6% de nickel, soit 94,1% de Ni(OH)₂. La formule brute est voisine de 3 Ni(OH)₂.H₂O.

3°) Surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques des produits solides finals, déterminées volumétriquement par adsorption d'azote, sont représentées figure (15). Les meilleures conditions paraissent être une température de 200°C et un temps de décomposition de 20 heures. Les surfaces spécifiques observées atteignent 250 m²/g, sont supérieures à celles des produits préparés par Teichner (1), de l'ordre de 150 m²/g, et le mode d'obtention utilisé est beaucoup plus commode.

Fig.15.Variation de l'aire spécifique de NiO en fonction du temps de désorption



CHAPITRE III

ACTIVITE CATALYTIQUE DE L'OXYDE CUIVRIQUE
DANS LA COMBUSTION DU METHANE

I - Conditions expérimentales

a) Conditionnement du solide

L'oxyde cuivrique CuO de départ est préparé par décomposition thermique sous vide à 100°C pendant 18 heures. Les avantages de disposer d'un oxyde pur, non déposé, ayant été exposés, nous nous sommes efforcés de l'utiliser tel quel à une température où la réaction a lieu, soit entre 300 et 450°C . Cependant, le catalyseur est porté à incandescence par l'exothermicité de la réaction un peu avant 350°C ; nous avons dû alors faire une étude systématique de la dilution de l'oxyde dans de la poudre de quartz finement broyé. Le mélange optimal est obtenu avec une unité de masse de l'oxyde pour six de poudre de quartz. Ce mélange intime, obtenu par broyage dans un mortier en porcelaine, est porté au four pendant 24 heures à 450°C , puis, broyé à nouveau et porté encore 24 heures à 500°C , à l'air. Afin de pouvoir juger des qualités relatives de notre oxyde par rapport à celle des solides préparés jusqu'à présent, nous avons comparé son activité catalytique à celle d'un oxyde préparé par la méthode de R. Frick et J. Kubach (20) auquel nous avons fait subir le même traitement que ci-dessus. Nous avons désigné ainsi les échantillons :

- catalyseur I.R.C. : Il s'agit de l'oxyde de cuivre préparé à l'Institut par nos soins, élaboré suivant la méthode décrite précédemment.

- catalyseur F.K. pour l'oxyde de cuivre "classique" préparé suivant la méthode de Frick et Kubach.

b) Mode opératoire

On place la quantité voulue de catalyseur dans le réacteur ; le débit du gaz porteur est réglé à 0,9 l/heure, celui du mélange réactionnel à une valeur prise entre 2 et 7 l/heure. En effet, de plus forts débits refroidiraient trop le catalyseur. La composition du mélange doit être rigoureusement contrôlée à cause des limites d'inflammibilité. A ce sujet nous avons utilisé l'oxygène pur à la place de l'air à cause des limites de sensibilité de notre système de détection. La température est portée à 450°C en 15 minutes, puis maintenue à cette valeur jusqu'à obtention d'un taux de combustion constant, ce qui exige environ 1 h 30. La température est alors fixée à la valeur voulue et on mesure le taux de réaction au bout d'un temps fixé, égal à 1 h 30 pour toutes les températures. Les diagrammes chromatographiques donnent le pourcentage de méthane final et celui de gaz carbonique ; leur somme indique le pourcentage de méthane initial. Le taux de combustion est égal au rapport de la concentration en gaz carbonique formé à la concentration initiale en méthane. L'eau formée, étant piégée, est absente du mélange final analysé.

II - Essais préliminaires

a) Absence de diffusion

La diffusion des réactifs à travers le lit catalytique ou les pores du catalyseur peut empêcher que l'activité catalytique soit proportionnelle à la masse du catalyseur. Un essai de combustion a été effectué avec une masse de catalyseur aussi faible que possible puis le taux de combustion a été mesuré à nouveau pour des multiples entiers de la masse. Les limites de dilution dans lesquelles la proportionnalité est respectée, ont pu ainsi être

déterminées. L'expérience a été faite à un débit de 4 l/h entre 400 et 500°C. Les résultats obtenus indiquent qu'on peut travailler avec des masses allant de 87,5 mg à 350 mg.

b) Absence de réaction thermique

Il s'agit de vérifier que la réaction n'a pas lieu en l'absence de catalyseur. On opère donc dans les conditions habituelles, mais sans catalyseur. Dans les limites de sensibilité de nos mesures, l'oxydation du méthane n'a pas lieu sans catalyseur, poudre de quartz et pyrex n'ayant aucune activité dans le même domaine de température.

c) Etude de l'évolution

Le catalyseur est placé dans les conditions optimales de travail à température fixe et à débit constant, et le taux de combustion est mesuré à intervalles réguliers (toutes les demi-heures). Il est nécessaire que l'activité de catalyseur se maintienne constante, suffisamment longtemps pour permettre d'effectuer la mesure des grandeurs cinétiques. Les résultats trouvés indiquent que le catalyseur garde une activité constante pendant au moins 8 heures.

III . Etude de l'ordre de la réaction

Lorsque le débit gazeux est maintenu constant, la concentration en gaz carbonique à la sortie du réacteur est proportionnelle à la vitesse de combustion du méthane. La figure (I6) montre comment varie cette grandeur en fonction de la composition initiale du mélange. A la température de 430 °C et pour un débit maintenu égal à 5 l/h, la concentration initiale en méthane varie par petites fractions de 0 à 17%. Pour chacun des catalyseurs, la courbe obtenue présente une fraction linéaire importante et dans le domaine correspondant de concentrations, les taux de transformation sont indépendants de la concen-

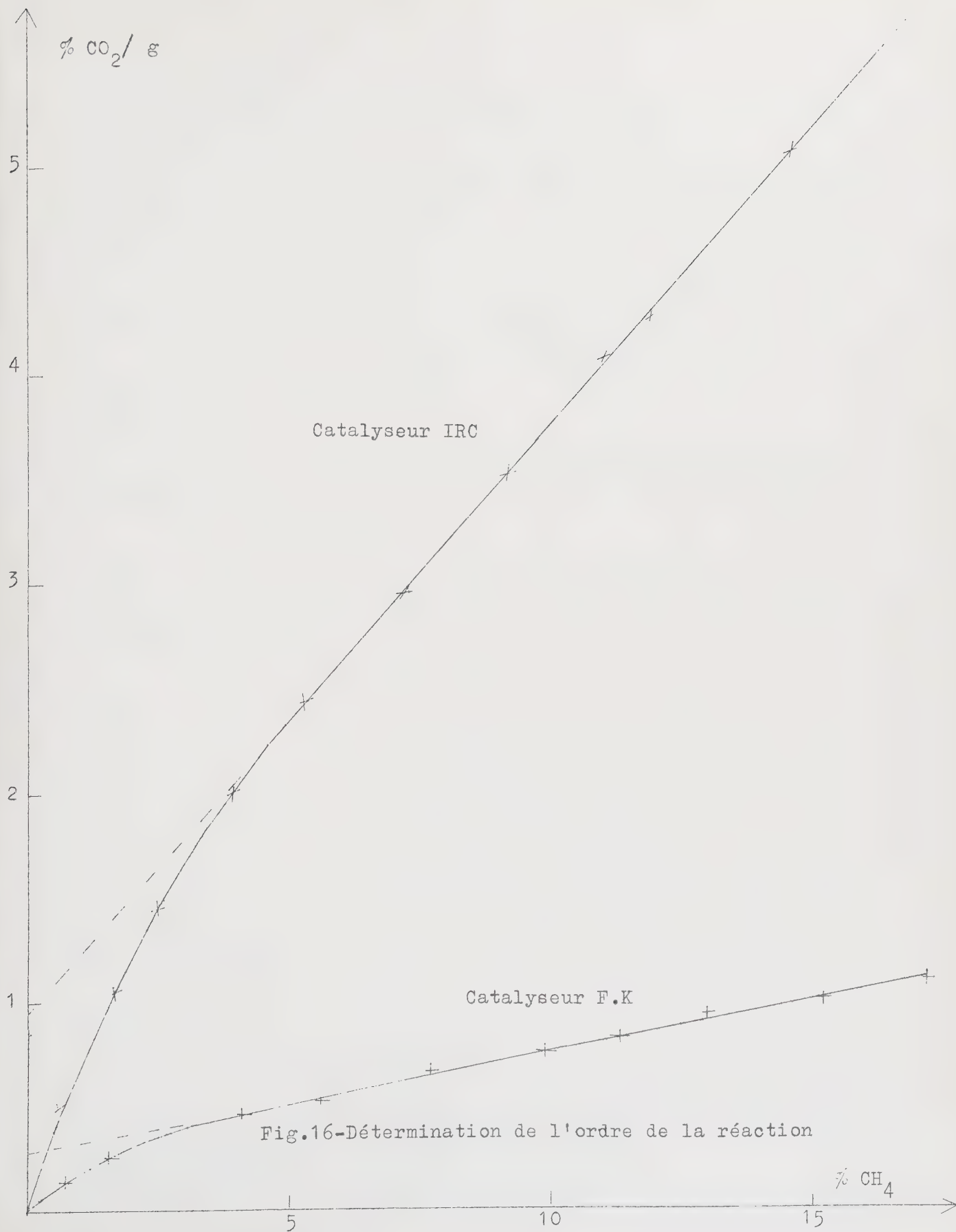


Fig.16-Détermination de l'ordre de la réaction

tration initiale en méthane, donc l'ordre est égal à I par rapport au méthane.

Dans cette hypothèse, si la composition du mélange initial est fixe, la concentration en gaz carbonique doit être proportionnelle au temps de contact, c'est-à-dire à l'inverse du débit. C' est effectivement le cas comme le montre la figure (I7) où les courbes (I) (2) (3) présentent une portion linéaire de pentes identiques.

L'ordre de réaction est donc bien égal à I par rapport au méthane.

IV - Mesure de l'énergie apparente d'activation

a) Principe

L'énergie apparente d'activation E de la réaction peut être calculée à partir de l'expression de la vitesse initiale:

$$V_0 = k'e^{-\frac{E}{RT}}$$

où

V_0 désigne la vitesse initiale

R : la constante des gaz parfaits soit
1,98 cal/degré/mole

T : la température absolue

E : l'énergie d'activation

En portant $\log V_0$ en fonction de $\frac{1}{T}$ nous devons obtenir une

droite de pente $-\frac{E}{2,3 R}$ soit $-\frac{1}{2,3 \times 1,98}$ $E = -\frac{E}{4,57}$

d'où $E_{\text{kcal/mole}} = -4,57 \times \text{pente}$

b) Mesure de l'activité

Les essais ont été effectués entre 390 et 450°C pour 7 débits différents variant de 2 l à 7 l/h pour chacune des 5 températures indiquées.

La concentration init. de en méthane

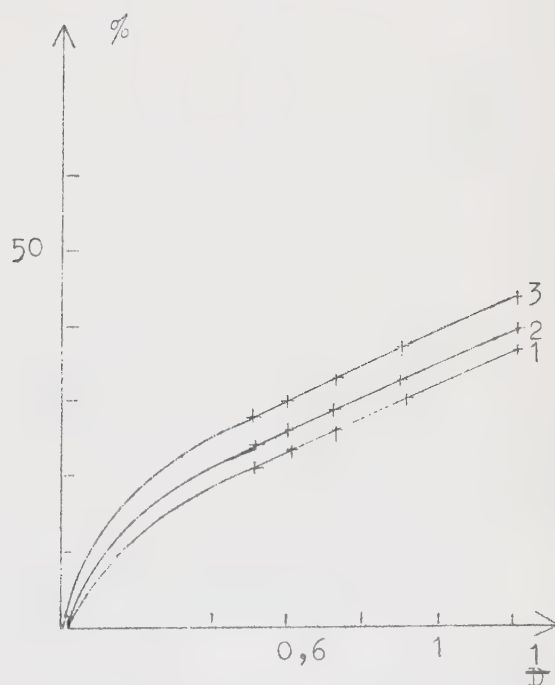
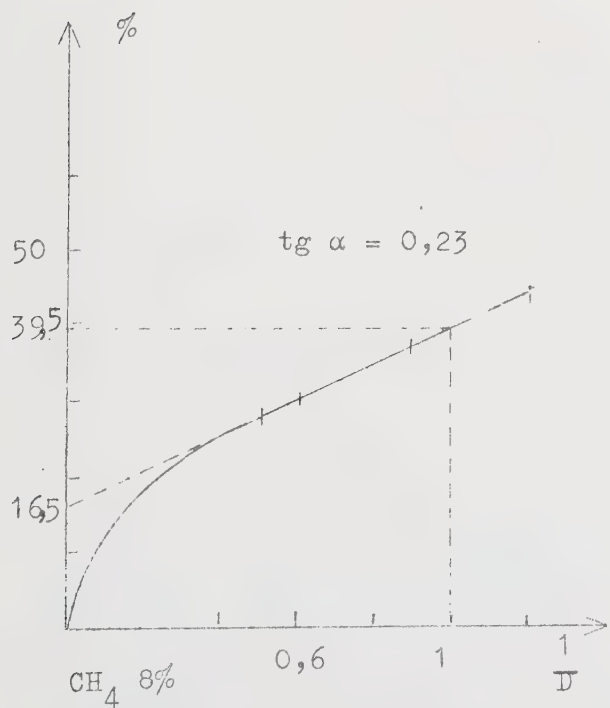
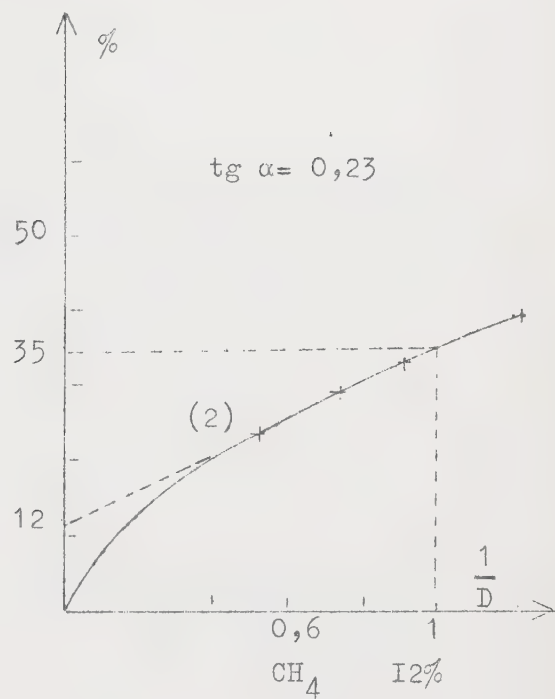
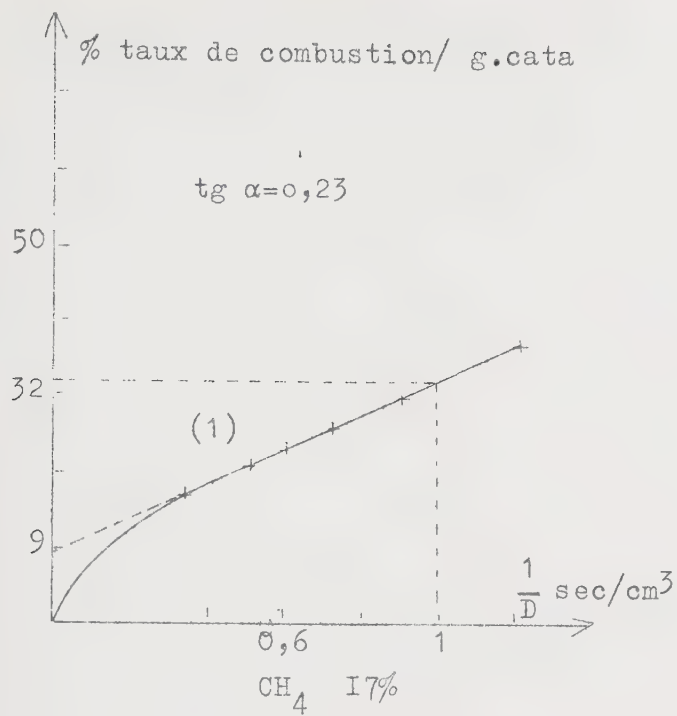
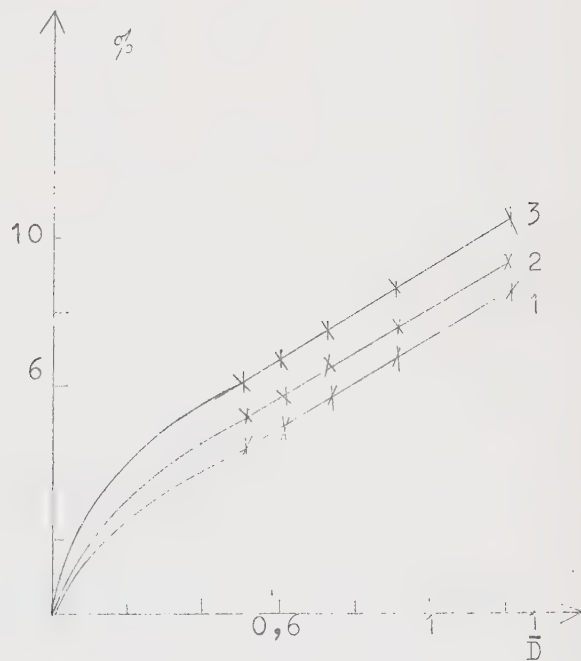
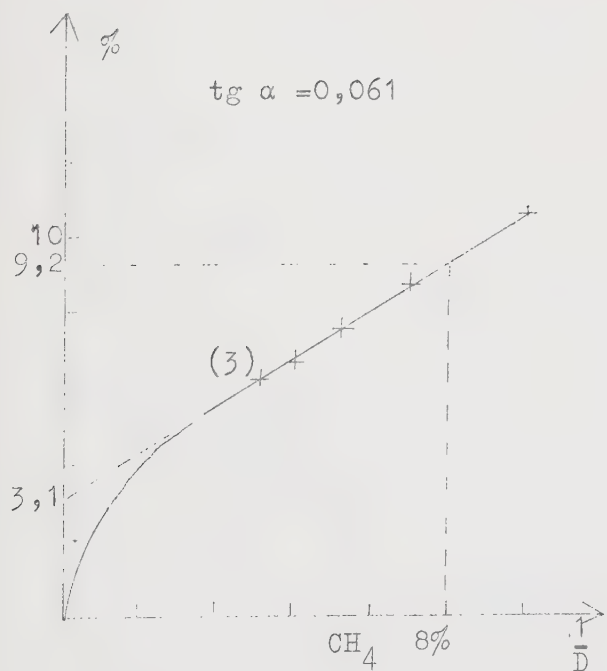
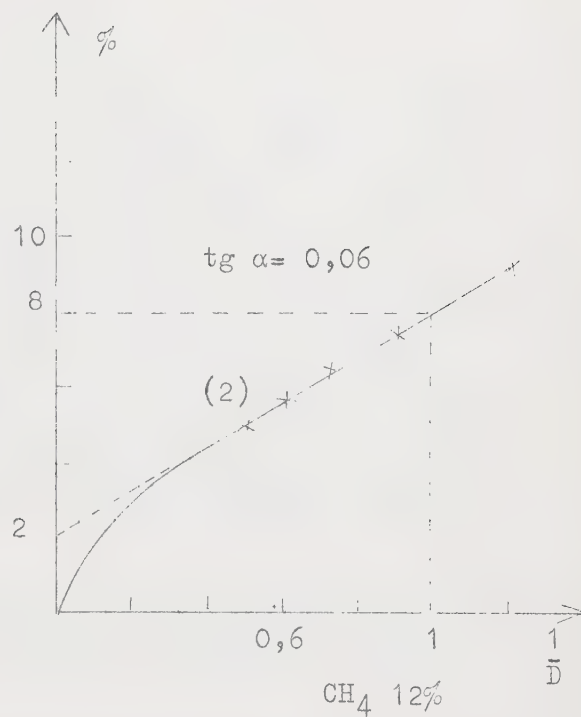
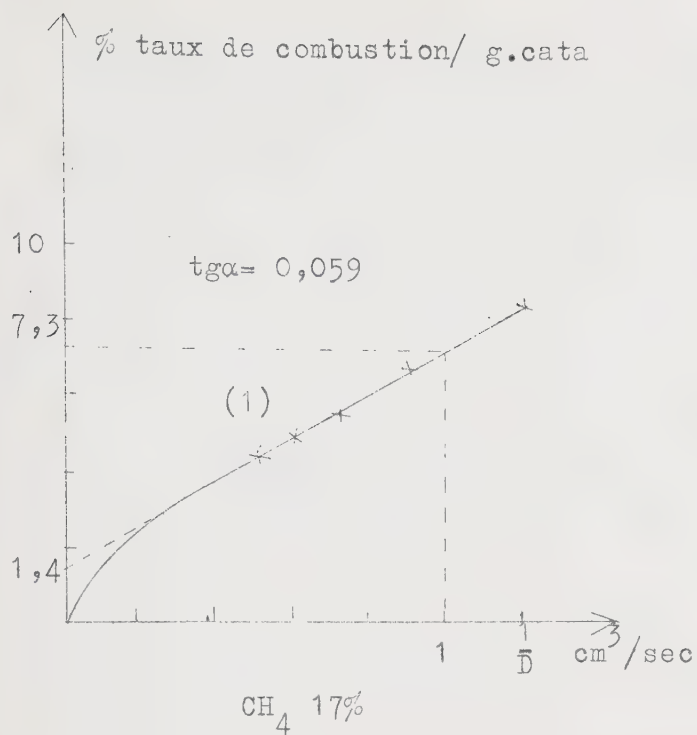


Fig.17 a) Catalyseur IRC - Vitesse mesurée à 420°C pour différents taux de CH_4 initial



Catalyseur F.K

Fig.17 b) Vitesse mesurée à 420°C pour différents taux de CH_4 .

est fixée à 17%, c'est-à-dire en deçà de la limite d'inflammabilité située vers 22%. Le taux de combustion ramené à 1 g de catalyseur est porté en fonction de l'inverse du débit. Les courbes représentatives obtenues groupées figure (18) présentent toutes une partie rectiligne, pour les débits entre 2 et 7 l/h, dont la pente est choisie comme caractérisant l'activité. Nous avons remarqué que de plus fortes valeurs du débit provoquent un refroidissement du catalyseur, la zone de préchauffage étant limitée par les dimensions du four, et cela pourrait expliquer la forme assez peu classique des courbes.

Les valeurs trouvées sont déduites des courbes de la figure (18) et sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

t°C		390	410	420	430	450
Vi en cm ³ /s/g	Catalyseur I.R.C.	0,130	0,185	0,230	0,320	0,450
	Catalyseur F.K.	0,024	0,040	0,059	0,075	0,110

c) Valeurs de l'énergie d'activation

Ces valeurs sont déduites des droites obtenues figure (19). Elles sont égales respectivement à :

$$4,5 \times 4,57 = 20,5 \text{ kcal/mole pour le catalyseur I.R.C.}$$

$$5 \times 4,57 = 22,8 \text{ kcal/mole pour le catalyseur F.K.}$$

V - Mesure des surfaces actives

Des mesures de surfaces spécifiques ont été effectuées à la balance Uguine-Eyraud sur les deux catalyseurs d'une part, sur la poudre de quartz d'autre part. L'échantillon de poudre de quartz seule a été soumis au même

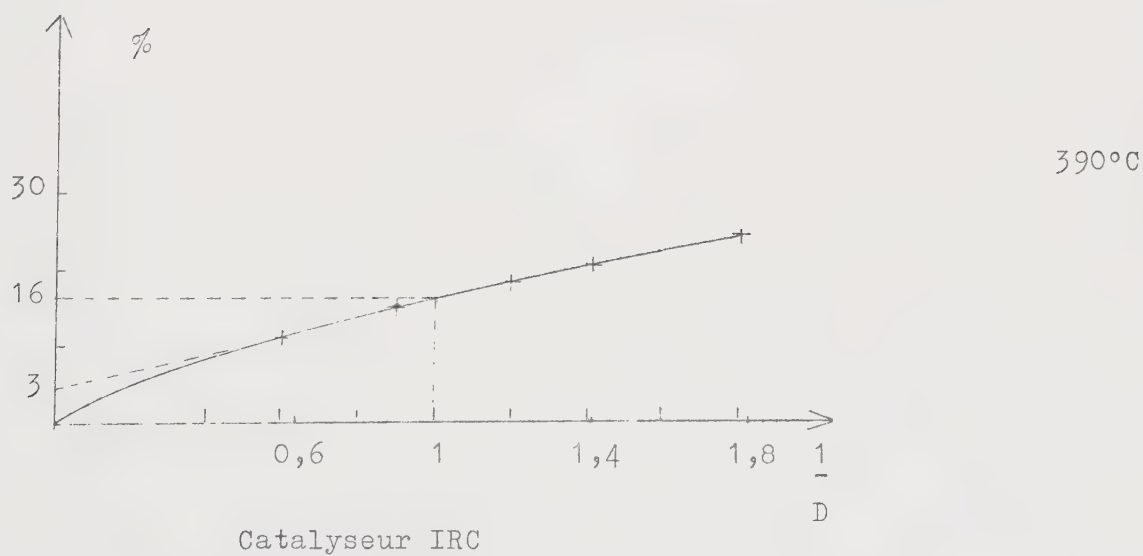
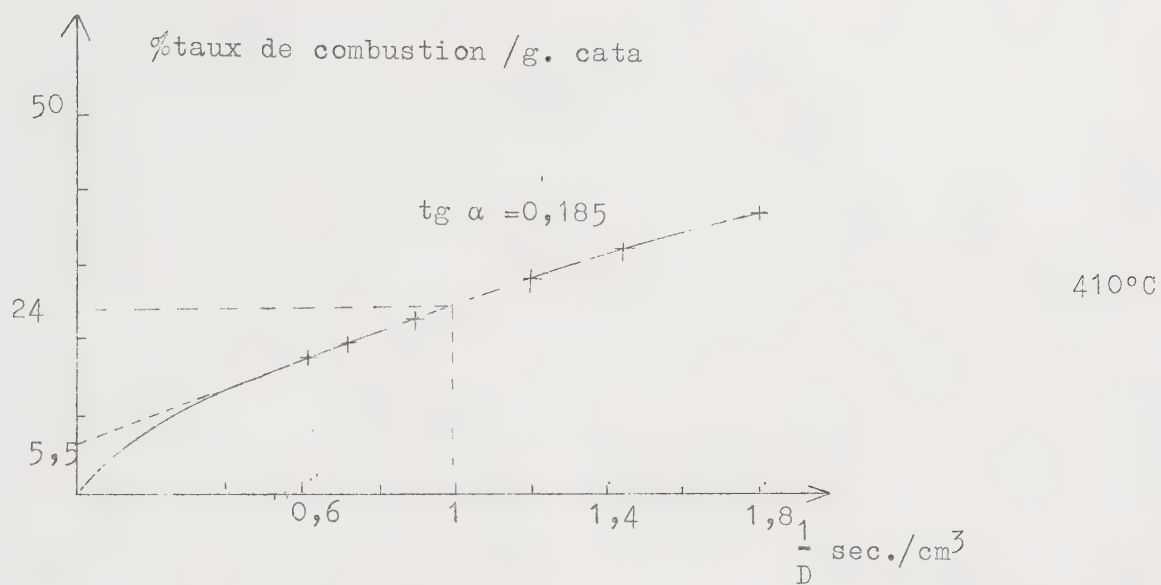


Fig.18 a . Mesure de la vitesse à 410°C et 390°C.

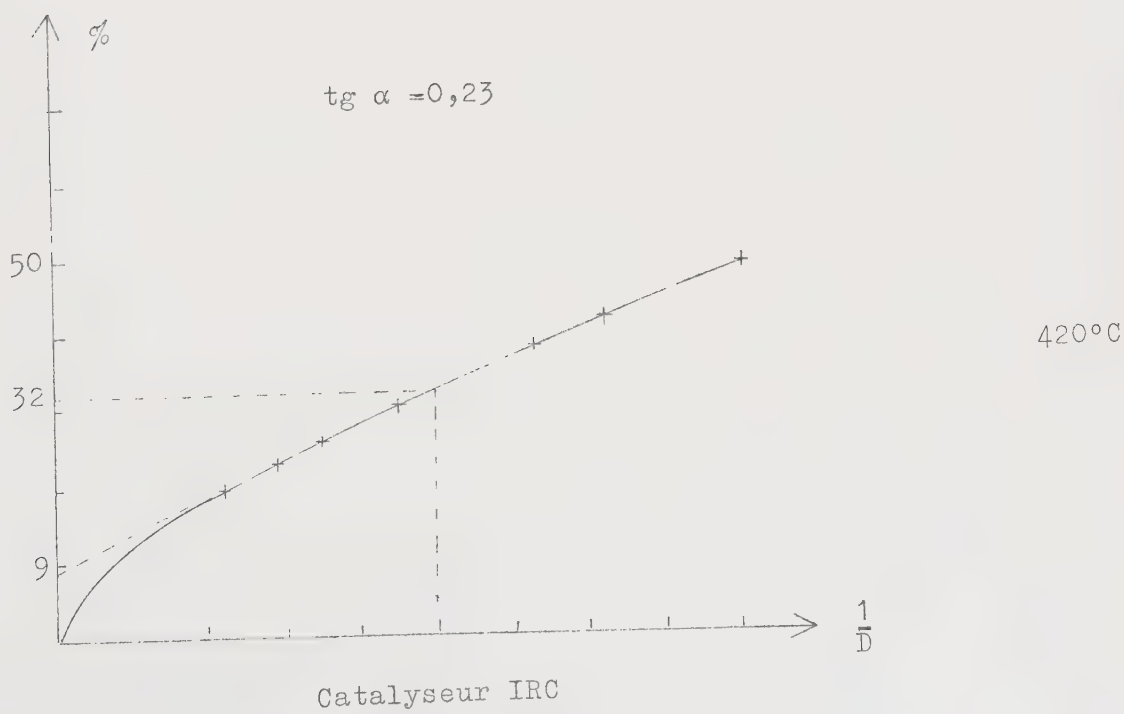
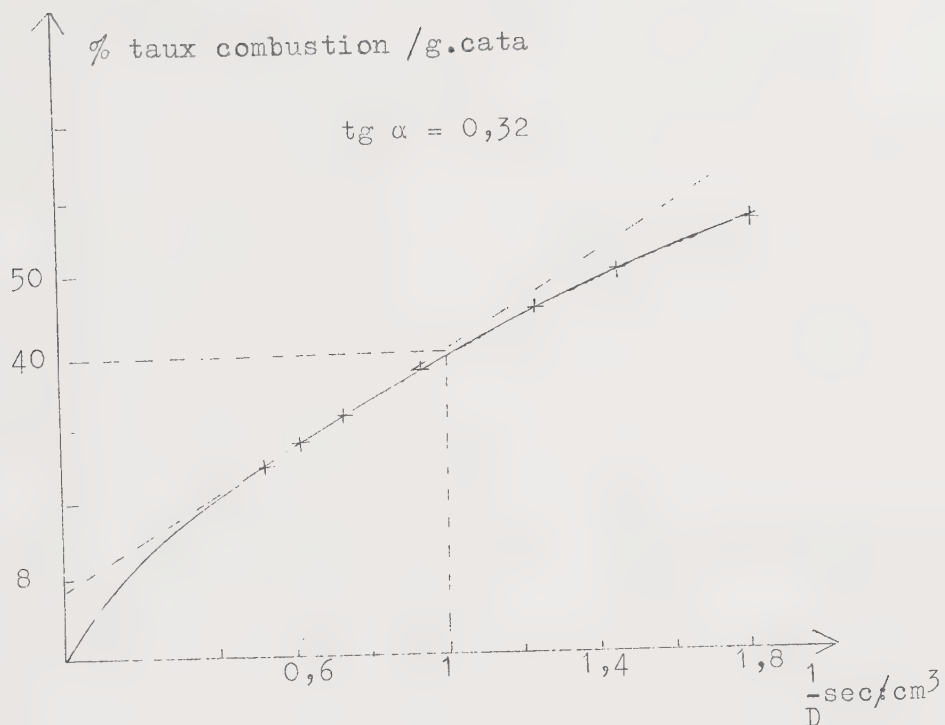


Fig. 18 a . Mesure de la vitesse à 430° et 420°C

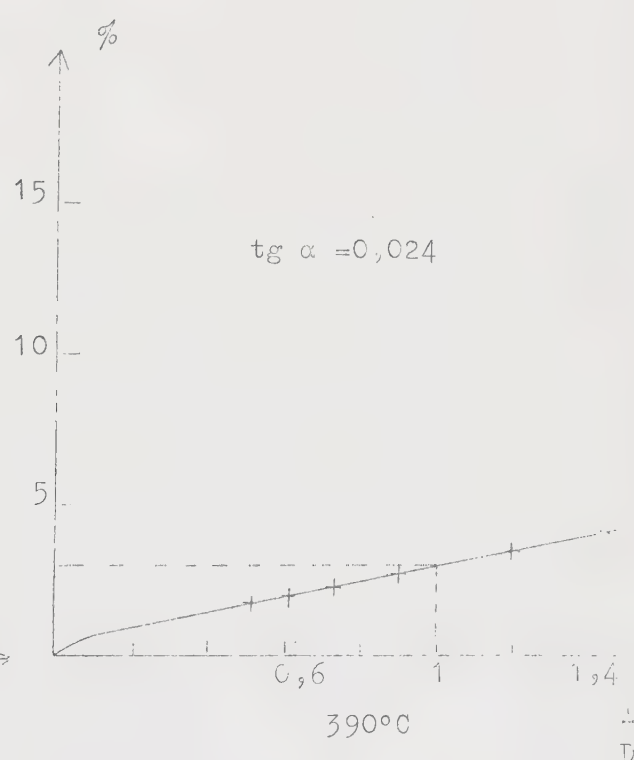
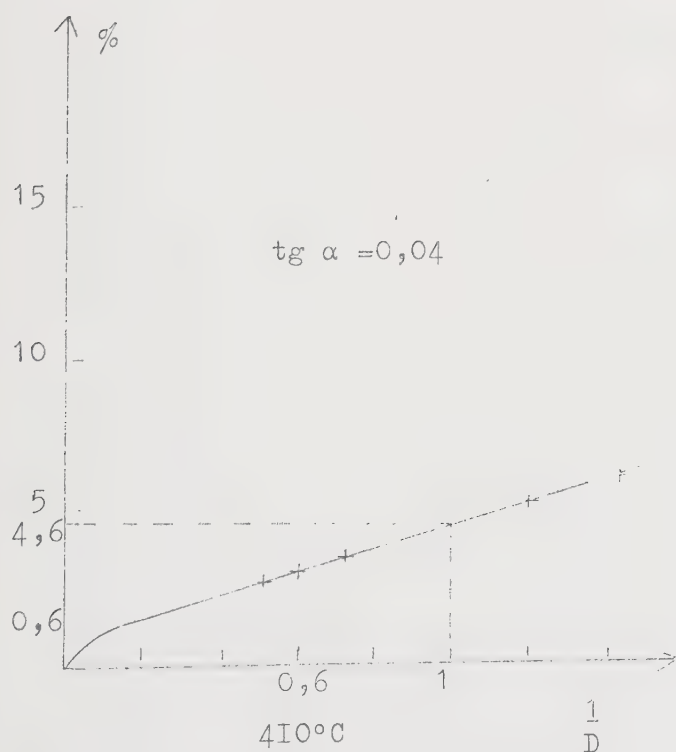
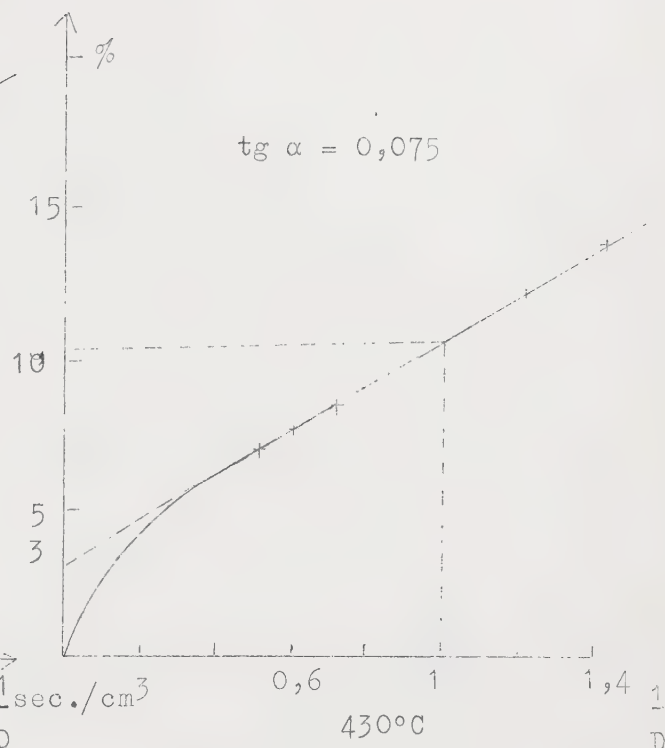
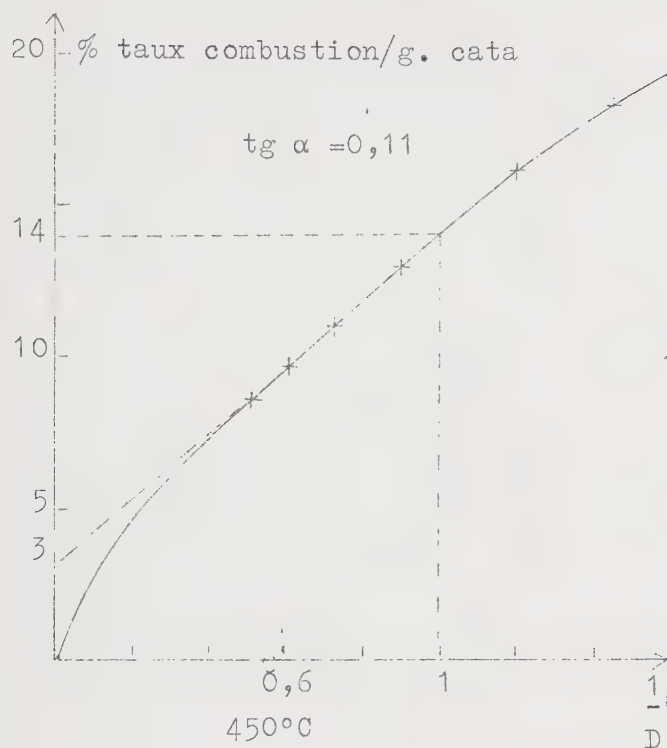


Fig.18 b . Catalyseur F. K

Mesure de la vitesse à différentes températures pour un pourcentage de CH_4 de 17%

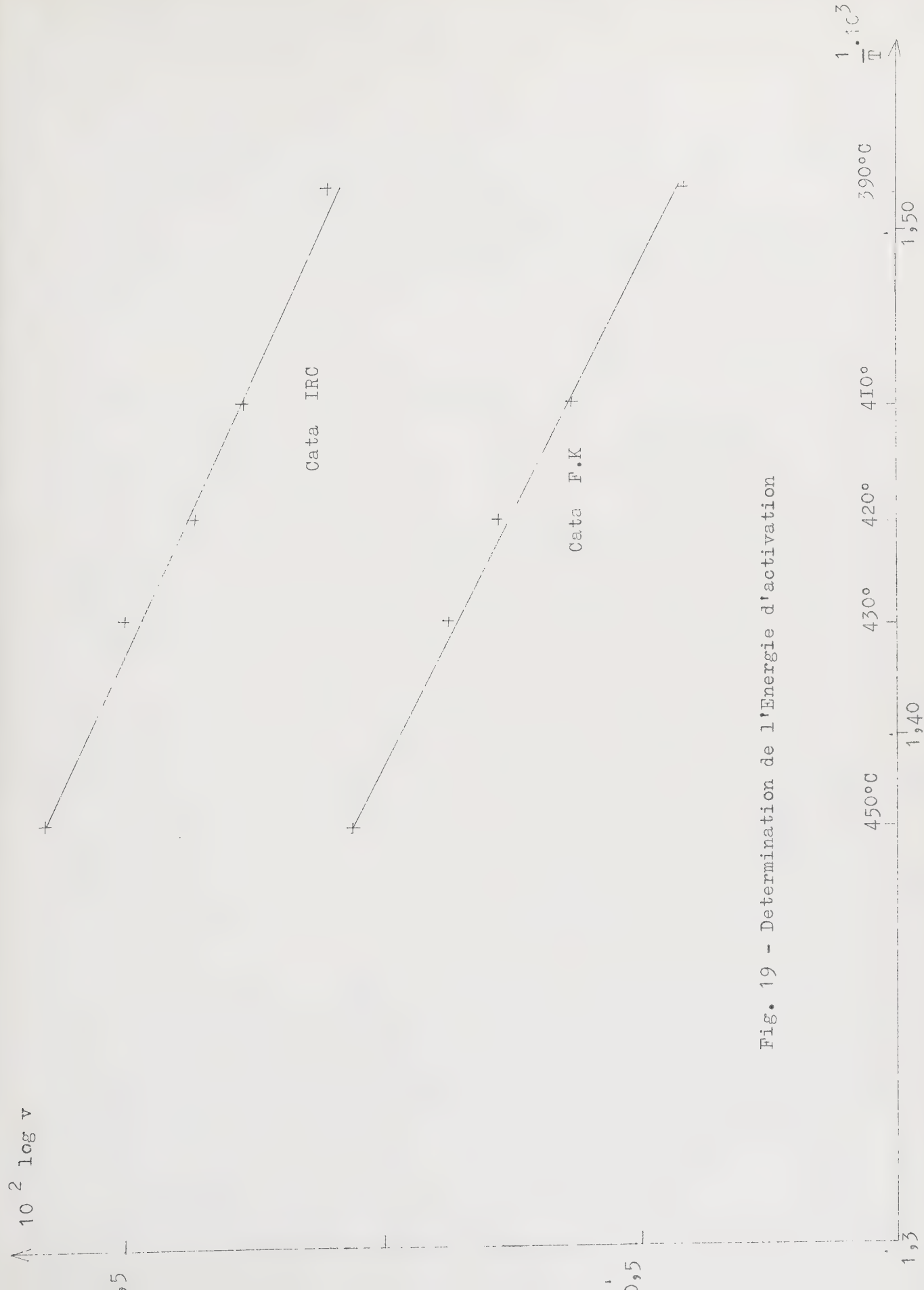


Fig. 19 - Determination de l'Energie d'activation

traitement que les catalyseurs, c'est-à-dire porté au four 24 heures à 450°C et 24 heures à 500°C.

Tous les échantillons ont été désorbés sous un vide $2,5 \cdot 10^{-5}$ torr à 200°C pendant 4 heures. Les résultats obtenus sont les suivants :

Solide étudié	Surface spécifique
Catalyseur I.R.C.	2,65 m ² /g
Catalyseur F.K.	1,50 m ² /g
Poudre de quartz	0,80 m ² /g

Un calcul permet de se rendre compte que, si dans 1 g de catalyseur sont présents environ 140 mg d'oxyde CuO pour 860 mg de poudre de quartz de surface égale à 0,70 m² la surface de l'oxyde CuO sera de :

$$2,65 - 0,70 = 1,95 \text{ m}^2 \text{ pour } 140 \text{ mg ;}$$

ce qui donne environ 13,7 m²/g pour l'oxyde CuO-I.R.C.

Un calcul analogue donne 5,5 m²/g pour l'oxyde CuO-F.K. Ce fait peut être rapproché de la comparaison de l'activité du catalyseur I.R.C. par rapport au catalyseur F.K. . Dans les mêmes conditions, les taux de combustion sont toujours au moins 2,5 fois plus forts avec le catalyseur I.R.C.. Les taux de combustion sont dans le même rapport que les surfaces spécifiques.

Par conséquent, l'activité intrinsèque est sensiblement la même pour les deux catalyseurs. Toutefois la légère différence d'énergie apparente d'activation serait en faveur d'une plus grande activité intrinsèque du catalyseur I.R.C. aux températures les plus modérées.

RESUME ET CONCLUSION

Le comportement d'un catalyseur solide dans une réaction hétérogène dépend d'un certain nombre de facteurs liés à la taille, à la forme et à l'état de dispersion des particules élémentaires qui le constituent.

Il nous a paru intéressant de suivre en détail tous les stades successifs du solide conduisant au catalyseur final. Cela a nécessité tout d'abord de mettre au point une méthode de préparation rapide d'hydroxyde de cuivre assez bien défini.

L'oxyde de cuivre, issu de la décomposition thermique, est suffisamment divisé pour que sa surface géométrique atteigne $100 \text{ m}^2/\text{g}$ à 100°C , ce qui permet de l'utiliser seul, sans support.

Cette méthode de préparation s'est révélée applicable à d'autres oxydes tels que l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel.

L'oxyde de cuivre catalysant la combustion du méthane, nous avons déterminé quelques caractéristiques de la réaction telles que vitesse, ordre, énergie d'activation. Les mesures d'activité catalytique ont montré que les taux de combustion sont dans le même rapport que les surfaces spécifiques. L'oxyde de cuivre élaboré par nos soins, soumis à des conditions assez rigoureuses de travail dans le test catalytique choisi, aurait certainement manifesté une activité encore très supérieure dans des réactions ayant lieu à des températures plus modérées.

La mise au point de méthodes d'obtention d'oxydes à l'état très divisé et l'étude systématique de toutes leurs transformations morphologiques doivent permettre de relier l'activité catalytique aux propriétés structurales et texturales du solide.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S.J. TEICHNER, R.P. MARCELLINI, P. RUE, Advances in catalysis 9 (1957) p. 458.
- (2) H. CHARCOSSET, Thèse, Lyon 1964.
H. CHARCOSSET, P. TURLIER, Y. TRAMBOUZE, C.R. Acad.Sci. 254 (1962) p.2990.
- (3) S. SOURIRAJAN, M.A. ACCOMAZZO, K. NOBE. Actes Congr. Inter. Catalyse Paris, 2, (1960) p. 2508
- (4) P. SCHINDLER, H. ALTHAUS, F. HOFER, W. MINDER. Helv. Chim. Acta, 48 (1965) p. 1204.
- (5) A.B. HART, R.A. ROSS, J. CATALYSIS, 2 (1963) p.251.
- (6) A. BIELANSKI, J. DEREN, M. VOLTER, Kinetics and catalysis, 5, (1964) p. 743.
- (7) J.L. RIVAIL, J.Chim. Phys. 62 (1965) p. 612.
- (8) J. AIGUEPERSE, B.M. ARGHIROPOULOS, S.J. TEICHNER, C.R. Acad. Sci., 250 (1960) p. 550.
- (9) R. ROHMER, R. AVRILLON, Bull. Soc. Chim. 1958, 875.
- (10) T.V. ANDRUSHKEVICH, V.V. POPOVSKI, G.K. BORESKOV. Kinetika i Kataliz 6 (1965) p. 777.
- (11) R.W. ANDERSON, Ind. Eng. Chem. 53, (1961) 809.
- (12) G. KAINZ, H. HORWATITSCH, Microchim. Acta N I-2, 16, (1962)
- (13) R.S. MANN, D. ROULEAU. Bull. Soc. Chim. Belg., 64 (1955) p. 386.

- (14) E.P. KOUTSOUKOS, K. NOBE, Ind. Eng. Chem. 4 (1965)
p. 153.
- (15) M.A. ACCOMAZZO, K. NOBE. Chem. Eng. Progr. Sym. 45
(1963) p. 71.
- (16) M. COGNAT. Revue Mesure 307 (1962) 1539.
- (17) S. BRUNAUER, P.H. EMMET, E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc.
60 (1938) p. 309.
- (18) H. R. OSWALD, H. JAGGI, Chimia, 14 (1960) p. 22.
- (19) N.G. SCHMOL, F. MULLER, Z. Anorg. Chem. 332 (1964) p.217
- (20) R. FRICKE, J. KUBACH, Z. Electrochem. 63 (1949) 76.
- (21) L. NEEL, C.R. 252 (1961) 4075
L. NEEL, J. Phys. Soc. Japan, vol.17, suppl.B_I (1962)
p. 676.
- (22) J. COHEN, K. CREER, R. PAUTHENET, K. SRIVASTAVA, ibidem
p. 685.

TABLE DES MATIERES

Pages:

INTRODUCTION	2
CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	4
I - Préparation de l'hydroxyde cuivrique	4
II - Analyse gravimétrique	5
III- Mesures des surfaces spécifiques par volumétrie	7
IV - Test d'activité catalytique	9
V - Techniques annexes	10
a) Contrôles de pureté	10
b) Radiocristallographie	11
c) Microscopie électronique	12
d) Analyse thermomagnétique	12
CHAPITRE II - PREPARATION DE L'OXYDE CUIVRIQUE ET ETUDE DU SOLIDE OBTENU	13
I - Etude de la précipitation de l'hydroxyde	13
II - Propriétés du solide obtenu	14
III- Décomposition thermique de l'hydroxyde	15
IV - Propriétés de l'oxyde final	16
a) Structure	16
b) Texture	16
c) Porosité	17
d) Morphologie	18
e) Propriétés magnétiques du solide	18

V - Extension aux oxydes de nickel et de zinc.....	I9
CHAPITRE III - ACTIVITE CATALYTIQUE DE L'OXYDE CUIVRIQUE DANS	
LA COMBUSTION DU METHANE	21
I - Conditions expérimentales.....	21
a) Conditionnement du solide.....	21
b) Mode opératoire.....	22
II - Essais préliminaires.....	22
a) Absence de diffusion.....	22
b) Absence de réaction thermique.....	23
c) Etude de l'évolution du catalyseur.....	23
III- Etude de l'ordre de la réaction.....	23
IV - Mesure de l'énergie d'activation.....	24
V - Mesure des surfaces actives.....	25
RESUME ET CONCLUSION.....	27
BIBLIOGRAPHIE.....	29

